Université de Strasbourg — Faculté des Sciences

N° d'ordre 89
Serie U

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir le

Titre de Docteur de l'Université de Strasbourg

Mention : **Sciences**

par

CHARLES HOFFMANN
Licencié ès-Sciences
Ingénieur-Chimiste I. C. S.

I^re^ Thèse :

Contribution à l'étude des Cétène-imines et de la tautomérie des nitriles

II^me^ Thèse :

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 11 Juillet 1931 devant la Commission d'examen :

MM. L. HACKSPILL, Président
R. BONNET
G. MIGNONAC } Examinateurs.

STRASBOURG
IMPRIMERIE SPÉCIALE
1931

Université de Strasbourg — Faculté des Sciences

N° d'ordre 89
Série U

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir le

Titre de Docteur de l'Université de Strasbourg

Mention : **Sciences**

par

CHARLES HOFFMANN
Licencié ès-Sciences
Ingénieur-Chimiste I. C. S.

I^re^ Thèse :

Contribution à l'étude des Cétène-imines et de la tautomérie des nitriles

II^me^ Thèse :

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 11 Juillet 1931 devant la Commission d'examen :

MM. L. HACKSPILL, Président
R. BONNET
G. MIGNONAC } Examinateurs.

STRASBOURG
IMPRIMERIE SPÉCIALE
1931

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen . . . . . E. ROTHÉ, Professeur de Physique du Globe
Doyens honoraires . . . E. BATAILLON - P. TH. MULLER
Professeurs honoraires H. VILLAT - GIGNOUX - FRECHET - GAULT - FRIEDEL

Professeurs :
G. VALIRON . . . . . Analyse supérieure
P. WEISS . . . . . Physique générale
H. OLLIVIER . . . . . Physique générale
L. HACKSPILL . . . . Chimie minérale
E. TOPSENT . . . . . Zoologie et Anatomie comparée
C. HOUARD . . . . . Botanique
E. TERROINE . . . . . Physiologie générale
J. de LAPPARENT . . . Minéralogie et Pétrographie
E. CHATTON . . . . . Biologie générale
R. THIRY . . . . . Mécanique
G. CERF . . . . . Calcul différentiel et intégral
G. DUBOIS . . . . . Géologie et Paléontologie
G. RIBAUD . . . . . Physique expérimentale
P. FLAMANT . . . . . Mathématiques générales
E. CORNEC . . . . . Chimie générale
M. FAILLEBIN . . . . . Chimie organique
P. de BEAUCHAMP . . . Biologie générale
L. BOUNOURE . . . . . Zoologie
G. FŒX . . . . . Physique générale
H. CHERMEZON . . . . Botanique
G. REMPP . . . . . Physique du Globe
R. ROMANN . . . . . Chimie physique et électro-chimie
J. LACOSTE . . . . . Physique du Globe
H. MILLOUX . . . . . Mathématiques
N. . . . . Astronomie

Chargés de Cours et Maîtres de Conférences :
CH. STÆHLING . . . . Chimie appliquée
G. HUGEL . . . . . Chimie du Pétrole
H. WEISS . . . . . Physico-Chimie du Pétrole
A. ROUSSEL . . . . . Mathématiques générales
P. SOLEILLET . . . . . Physique mathématique
R. BONNET . . . . . Physique et chimie biologiques
J. JUNG . . . . . Géologie du Pétrole
G. MIGNONAC . . . . . Chimie appliquée
N. . . . . Minéralogie
N. . . . . Botanique

Secrétaire : G. CUVIER.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MES CHERS PARENTS

Témoignage d'affection et de profonde reconnaissance

A MES CHERS PARENTS

Témoignage d'affection et de profonde reconnaissance

A mon cher Maître
Monsieur le Professeur G. MIGNONAC
Hommage et profonde reconnaissance

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548010_0058

INTRODUCTION

Comme isomères des nitriles de formule générale $R—CH^2—C\equiv N$ on connaît les isonitriles ou carbylamines $R—CH^2—N=C=$, découverts par A. Gautier.

Quelques réactions des nitriles ont suggéré à plusieurs chimistes l'idée de la possibilité d'existence d'une troisième forme, isomère des deux premières et correspondant aux dérivés de la « cétène-imine »

$$R—CH^2—C\equiv N \rightleftarrows R—CH=C=NH$$

celle-ci se comportant comme tautomère de la forme nitrile. Sous cette forme hypothétique le nitrile est très instable et les cétène-imines n'ont pu être isolées à l'état libre. Nous nous sommes proposé de préciser l'existence de la forme tautomère des nitriles en isolant quelques dérivés stables correspondant aux cétène-imines. Nos expériences ont été conduites en vue de la préparation de dérivés acylés. Dans le cas des imines simples un certain nombre de ces bases, trop instables pour être isolées à l'état libre, ont été en effet isolées sous forme de dérivés acétylés et nous avons pensé qu'il pourrait en être de même pour les cétène-imines.

Choisissant comme type du nitrile $R—CH^2—C\equiv N$ l'acétonitrile dans la série aliphatique et le cyanure de benzyle ou phénylacétonitrile dans la série aromatique, nous avons fait les dérivés sodés de ces corps que l'on peut envisager sous la forme cétène-imine $R—CH=C=N—Na$, puis condensé ces dérivés avec des chlorures d'acides et des halogénures d'alcoyle en vue de substituer le métal.

On peut prévoir que la formation de dérivés —N substitués si elle a lieu, doit se faire beaucoup plus facilement dans le cas du cyanure de benzyle que pour l'acétonitrile. Dans le premier de ces corps, en effet, le noyau benzénique voisin du carbone méthylénique confère à la molécule une certaine stabilité qui manque à l'acétonitrile. Celui-ci tend facilement à se polymériser. Pour cette raison, c'est-à-dire pour ne pas

tomber dès le début sur des complications de cet ordre nous avons commencé notre travail par l'étude du cyanure de benzyle pour le terminer par celle de l'acétonitrile.

Notre travail sera divisé en cinq parties:

Dans les chapitres I et II de la première partie nous ferons l'historique et l'exposé théorique du sujet. On verra comment au cours de travaux fort divers est née l'hypothèse de la tautomérie des nitriles et les premières observations qui témoignent en sa faveur.

Dans la deuxième partie nous ferons l'étude du cyanure de benzyle sodé et des composés préparés à partir de celui-ci par et après benzoylation.

Dans un chapitre suivant nous étudierons une cétone α cyanée très intéressante: la cyandesoxybenzoïne qui, découlant naturellement des corps étudiés dans la deuxième partie, nous permettra d'apporter quelques précisions sur la tautomérie des nitriles.

La troisième partie fera l'objet de l'étude de l'acétylation du cyanure de benzyle sodé, parallèlement à la benzoylation étudiée dans la deuxième partie.

Dans la quatrième partie nous étudierons quelques alcoyle — et aryl — cyanures de benzyle.

Enfin, la cinquième partie sera consacrée à l'exposé des résultats obtenus au cours de l'étude de l'acétonitrile.

Ce travail a été exécuté pendant les années 1930 et 1931 au laboratoire de Chimie Organique de l'Institut de Chimie de Strasbourg, sous la direction de Monsieur le Professeur Mignonac qui voudra bien me permettre de lui exprimer ici toute ma reconnaissance pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués et l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur Hackspill, Directeur de l'Institut de Chimie, de la bienveillance qu'il a toujours eue à mon égard.

Une large part de mes remerciements va enfin aux Etablissements Kuhlmann qui ont généreusement subventionné ces recherches.

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Historique

Les dérivés métalliques des nitriles ont été très étudiés. Parmi les travaux les plus importants figurent ceux de E. von Meyer (1) et ceux de Victor Meyer (2).

Le premier de ces savants étudia surtout les nitriles aliphatiques et plusieurs de ses élèves (3) le suivirent dans cette voie. Victor Meyer s'occupa principalement des nitriles aromatiques et parmi ceux-ci du cyanure de benzyle qui nous intéresse particulièrement. A ce nitrile correspondait d'après lui un dérivé sodé où le métal serait lié au carbone.

E. von Meyer et ses collaborateurs observèrent que par action du sodium les nitriles aliphatiques se polymérisent et donnent les dérivés sodés des dinitriles correspondants. Ils admirent que dans ces composés le métal était attaché à l'azote:

$$\begin{matrix} R—C=N—Na \\ \\ R—CH—C\equiv N \end{matrix} \qquad (I)$$

Plus tard Hanriot et Bouveault (4) constataient également qu'il se forme des dérivés sodés des dinitriles et attribuaient à ceux-ci d'abord une formule cyclique (II) puis, à la suite d'une discussion avec E. von Meyer, la constitution (III), analogue

$$\begin{matrix} & N—Na & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ & CH \quad C—R & \\ & \| \quad\quad \| & \\ R—C & \quad\quad C=NH & \end{matrix} \qquad (II)$$

$$\begin{matrix} R—C=NH \\ | \\ R—CNa—C\equiv N \end{matrix} \qquad (III)$$

à celle admise par E. von Meyer, mais où le sodium serait lié au carbone.

---

(1) E. von Meyer: Journ. pr. Chem., 1888, t. 22, p. 262. 1889, t. 38, p. 336.

(2) V. Meyer: Ber. 1888, t. 21, p. 1291.

(3) Holtzwart: Journ. pr. Chem. 1889, t. 38, p. 343. — 1889, t. 39, p. 230. — Wache: Journ. pr. Chem. 1889, t. 39, p. 245.

(4) Hanriot et Bouveault : Bull. Soc. 1889, t. 1, p. 170, p. 548. — Voir aussi Bouveault: Thèse de Doctorat (1890).

De 1892 à 1895 Nef publia une suite de travaux fort intéressants sur la constitution des composés du cyanogène (5). Avec une grande ingéniosité ce savant s'attacha à démontrer que l'acide cyanhydrique et les cyanures métalliques ne doivent pas être considérés sous la forme

$$H—C \equiv N \qquad \text{et } Mé—C \equiv N$$

ordinairement admise, mais qu'ils sont sous la forme isomère

$$H—N=C= \qquad \text{et } Mé—N=C=$$

Parmi les autres dérivés cyanés, Nef considéra le cyanure de benzyle et l'éther cyanacétique. Il affirma catégoriquement que dans les dérivés sodés de ces corps le métal est lié à l'azote comme il l'avait démontré pour le cyanure de potassium:

$$C^6H^5—CH=C=N—Na \qquad RCOO—CH=C=N—Na$$

et donna des preuves valables à l'appui de son affirmation. Le malonitrile disodé fut également considéré par lui sous la forme

$$Na—N=C=C=C=N—Na$$

Mais par un revirement d'idées, aussi subit qu'inexplicable, Nef retira en 1897 (6) ses affirmations quant à la constitution des dérivés métalliques des nitriles. Est-ce parce que V. Meyer, maître incontesté alors, n'arrivait pas à isoler le cyanure de benzyle sodé? — Même plus, lorsque V. Meyer supposa l'existence d'un dérivé $C^6H^5—CHNa—CN$, bien que celui-ci fut insaisissable, Nef s'attacha à démontrer qu'il était absurde de concevoir l'existence d'un sel de Na du cyanure de benzyle. Il n'admettait pas, en effet, qu'il y eut dans ce nitrile d'hydrogène acide remplaçable par un métal. Rejetant la théorie de V. Meyer, sur l'influence des radicaux négatifs dans la substitution, il considéra le cyanure de benzyle comme un corps neutre, incapable de donner des sels métalliques.

Si par action du sodium et d'un iodure alcoolique, on peut remplacer dans le cyanure de benzyle un H par l'alcoyl considéré et obtenir des dérivés

$$\begin{array}{c} C^6H^5—\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}—C \equiv N \end{array}$$

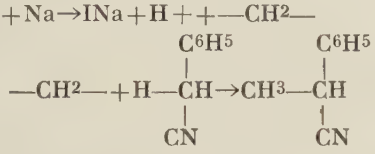
---

(5) Nef: Annalen 1892, t. 270, p. 267; 1894, t. 280, p. 291; 1895, t. 287, p. 265.

(6) Nef: Annalen, 1897, t. 298, p. 266.

ainsi que l'a constaté V. Meyer, cela résulte uniquement, dit Nef, d'une dissociation de l'iodure, suivie de l'addition du groupe alcoylène sur le carbone méthanique.

Exemple: Action de l'iodure de méthyle sur le nitrile en présence de Na ou d'éthylate de Na



Citons encore une constatation faite par Hesse (7), collaborateur de Nef: le sel de sodium du cyanacétonitrile (malonitrile) engendre de l'acide isocyanique lorsqu'on le traite par un acide fort. Hesse en conclut que dans ce sel le métal est lié à l'azote:

$$CN—CH=C=N—Na$$

A. Haller et P. Th. Muller (8), étudiant l'isomérie des éthers cyanacétiques au moyen de la méthode des réfractions moléculaires, constatèrent que les sels de sodium du cyanacétonitrile (malonitrile) et de certains autres composés cyanés donnent de fortes exaltations lorsqu'on considère le Na comme lié au carbone. Ces exaltations s'expliquent par contre si l'on admet que le métal est attaché à l'azote. Voici la conclusion à laquelle arrivent M. M. Haller et Muller pour l'un de ces composés:

« Pour le malonitrile nous devons admettre que le métal est uni à l'azote

$$CN—CH=C=N—Na$$ »

Cette observation faite au moyen d'une méthode physique est d'un intérêt capital puisqu'elle confirme la constatation faite douze ans plus tôt par Hesse en se plaçant à un point de vue purement chimique.

Opolski et Weinbaum (9), étudiant l'action du brome sur le cyanure de benzyle, obtinrent un composé huileux

---

(7) Hesse: Thèse de Doctorat, Chicago, 1896.

(8) Haller et Muller: Ann. de Chim. et de Phys., 1908, t. 15, p. 289.

(9) Opolski et Weinbaum: Ber. 1914, t. 47, p. 1560.

qui, traité par l'eau, conduit à la phénylbromacétamide. Pour expliquer la formation de ce dernier composé, les auteurs admettent qu'il se forme d'abord un composé bromé,

$$C^6H^5—CHBr—CBr=NH$$

où nous retrouvons la forme cétène-imine, puis, par action de l'eau il se formerait un composé énolique qui se transpose pour donner l'amide bromée

$$C^6H^5CHBr—COH=NH \rightarrow C^6H^5CHBr—CONH^2$$

Cependant, malgré ces quelques données déjà intéressantes les travaux dans cette voie ne furent pas poursuivis et il faut remonter jusqu'en 1922 où Upson et Thompson (10) étudient le dérivé sodé du cyanure de benzyle. Ils observent sa grande instabilité qu'ils attribuent à un phénomène d'autoxydation tel qu'il se manifeste pour certains corps non saturés. Ils envisagent de nouveau ce composé sous la forme non saturée

$$C^6H^5—CH=C=N—Na$$

et admettent que le nitrile $C^6H^5CH^2—C\equiv N$ a un tautomère $C^6H^5—CH=C=NH$, que, pour la première fois, ils appellent « *cétène-imine* ».

Ces faits nouveaux ont engagé un grand nombre de chercheurs à étudier de plus près ce problème si intéressant au point de vue de la théorie de la tautomérie.

Résumons rapidement les principaux résultats obtenus jusqu'ici:

M. Rising et plusieurs de ses collaborateurs (11) ainsi que M. Upson (12) ont préparé les dérivés sodés et potassés purs du phénylacéto- et de l'α phénylbutyro-nitrile et étudié leurs propriétés: traitement par les acides, réactions de substitution, etc...

---

(10) Upson et Thompson: Journ. Am. Chem. Soc. 1922, t. 44, p. 181.

(11) Rising et Zee: Journ. Am. Chem., 1927, t. 49, p. 541; 1928, t. 50, p. 1699. — Rising, Muskat, Lowe: Journ. Am. Chem. 1929, t. 51, p. 262. — Rising et Braun, Journ. Am. Chem. 1930, t. 52, p. 1096. — Rising et Lowe: Journ. Am. Chem., 1930, t. 52, p. 2524.

(12) Upson, Maxwell, Parmellee: Journ. Am. Chem. 1930, t. 52, p. 1971.

Traitement par les acides:

En traitant le dérivé sodé du phénylacétonitrile par l'acide sulfurique à froid, ces savants ont constaté la formation d'acide isocyanique et d'alcool benzylique:

$$C^6H^5—CH=C=NNa+SO^4H^2\rightarrow C^6H^5CH=C=NH+SO^4NHa$$

$$C^6H^5—CH=C=NH\rightarrow C^6H^5—CH= \quad +NH=C=$$

$$C^6H^5—CH= \quad +HOH\rightarrow C^6H^5—CH^2OH$$

avec le phénylbutyronitrile ils obtinrent de l'acide isocyanique et du diéthylstilbène (P. F. 89—90°)

$$(C^6H^5)\ (C^2H^5)HC=C=NNa+SO^4H^2\rightarrow$$

$$(C^6H^5)\ (C^2H^5)C=C=NH+SO^4HNa$$

$$(C^6H^5)\ (C^2H^5)C=C=NH\rightarrow(C^6H^5)\ (C^2H^5)C= \quad +HN=C=$$

$$2(C^6H^5)\ (C^2H^5)C=\rightarrow(C^6H^5)(C^2H^5)C=C(C^2H^5)(C^6H^5)$$

Ces réactions montrent bien que dans les dérivés sodés envisagés le sodium est lié à l'azote.

Réactions de substitution:

Le traitement des dérivés sodés du phénylacéto- et de l'α phénylbutyro-nitrile par les iodures alcooliques donne des réactions entièrement différentes des précédentes, car l'alcoyle, au lieu de se mettre à la place du sodium lié à l'azote, s'attache au carbone portant le groupe phényl du nitrile.

Exemple:

$$C^6H^5CH=C=NNa+IC^2H^5\rightarrow INa+C^6H^5—CH(C^2H^5)CN$$

on obtient le phénylbutyronitrile au lieu du dérivé:

$$C^6H^5—CH=C=N—C^2H^5$$

Pour expliquer cette anomalie, MM. Rising et Zee (13) admettent que le dérivé sodé existe aussi sous la forme $C^6H^5—CHNa—C\equiv N$ qu'ils dénomment forme « carbide » (autrement dit: forme nitrile). En traitant par un acide ce serait la forme cétène-imine qui interviendrait et dans les réactions de substitution la forme nitrile jouerait son rôle, ces deux formes étant tautomères. Ces mêmes savants

(13) Rising et Zee : Journ. Am. Chem. Soc. 1928, t. 50, p. 1699.

supposent qu'il préexiste dans le nitrile une trace de cétène-imine qui réagit avec Na pour entraîner ensuite le nitrile restant vers la forme imine et c'est celle-ci qui réagit pour donner de l'acide isocyanique. Par contre, lorsque les dérivés sodés sont en suspension dans l'éther anhydre en présence d'agents substituants tels que les iodures alcooliques, ils peuvent se dissocier et se tautomériser.

M. Upson (14) conteste l'existence de la forme nitrile du dérivé sodé et n'admet que la forme imine. Il prétend avoir observé la formation intermédiaire d'un dérivé —N alcoylé $C^6H^5—CH=C=N—C^4H^9$ en traitant le sel argentique du phénylacétonitrile par l'iodure de butyle. Le composé résultant est instable, il se décomposerait en donnant de là butylamine, mais les réactions ne sont pas nettes. D'autre part, Upson, Maxwell et Parmelee expliqnent la fixation de l'alcoyle sur le carbone en maintenant pour le dérivé sodé la forme cétène-iminique mais en envisageant un arrangement interne de l'anion:

$$C^6H^5—HC=C=N—Na \rightarrow C^6H^5—HC=C=N— + Na^+$$

$$IC^4H^9 + Na \rightarrow C^4H^9— + NaI$$

$$C^6C^5—HC=C=N— + C^4H^9— \rightarrow C^6H^5—\underset{\displaystyle C^4H^9}{\underset{|}{CH}}—C\equiv N$$

Nous verrons que les résultats obtenus au cours de notre travail permettent de considérer les dérivés sodés en question uniquement sous la forme cétène-imine et d'expliquer la fixation des alcoyles sur le carbone.

Dérivés organo-magnésiens des nitriles

En ce qui concerne les dérivés organo-magnésiens des nitriles $R—CH^2—C\equiv N$, plusieurs savants ont montré qu'on doit les envisager également sous la forme cétène-imine. Bruylants (15) prépara la diméthyloxycyanopyridine à partir de l'acétonitrile. Ce résultat ne serait explicable sans admettre pour ce nitrile la forme cétène-imine:

$$CH^2=C=NH$$

---

(14) Upson, Maxwell, Parmelee: Journ. Am. Chem. Soc. 1930, t. 52, p. 1971.

(15) Bruylants. Bull. Acad. Roy. Belg. 1922, t. 8, p. 7-23.

Voici la suite des réactions que donne Bruylants:

$$CH^3—C\equiv N \rightleftarrows CH^2=C=NH$$

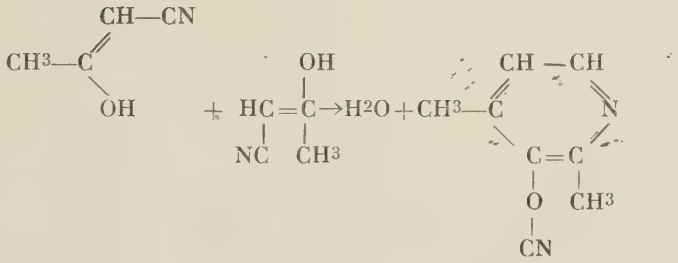
$$CH^2=C=NH + RMgBr \rightarrow RH + CH^2=C=N—MgBr$$

$$CH^2=C=N—MgBr + CH^3CN \rightarrow CH^3—C(=N—MgBr)—CH^2CN$$

après décomposition avec le moins d'eau possible:

$$CH^3—C(=NH)—CH^2CN \rightleftarrows CH^3—C(NH^2)=CH—CN$$

$$\rightarrow CH^3—C(OH)=CH—CN$$



F. Baerts (16) étudia l'action du bromure d'éthylmagnésium sur le propionitrile et observa un dégagement d'éthane.

Le traitement du magnésien par l'eau le conduisit à différents composés parmi lesquels aux dimère et trimère du propionitrile.

Rondou (17) a traité de la même façon le cyanure de benzyle par le bromure de méthylmagnésium. Il constata un dégagement de méthane et obtint après traitement par l'eau les di- et trimère du nitrile:

$$C^6H^5—CH=C=NH + CH^3MgBr = CH^4 + C^6H^5—CH=C=N—MgBr$$

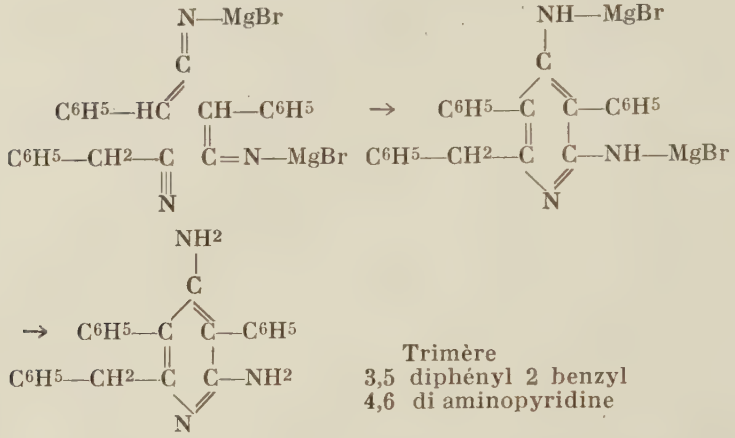
$$2C^6H^5—CH=C=NMgBr \rightarrow C^6H^5—CH=C(—CN)—N=(MgBr)^2$$

$$C^6H^5—CH^2—C(—CN)=NH \quad \text{Dimère}$$

(16) Baerts: Bull. Soc. Chim. Belg., 1922, t. 31, p. 184 à 192.

(17) Rondou: Bull. Soc. Chim. Belg. 1922, t. 31, p. 231 à 241.

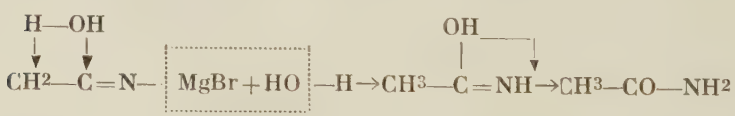
Le trimère se forme d'après la réaction suivante:



Trimère
3,5 diphényl 2 benzyl
4,6 di aminopyridine

Bary (18) étudia également l'action des organomagnésiens sur les nitriles et observa la formation de cétones ou de produits de polymérisation. Pour expliquer cette différence l'auteur suppose que les nitriles réagissent les uns sous la forme normale $CH^3—C{\equiv}N$, les autres sous la forme tautomère $CH^2{=}C{=}NH$. Avec la forme normale on aurait des cétones, avec l'autre forme la réaction donnerait des produits de polymérisation.

Enfin M. G. Mignonac et nous-même (19) avons observé que, lorsqu'on traite la combinaison obtenue par action du bromure d'éthylmagnésium sur l'acétonitrile, par l'eau à 0°, on obtient des quantités importantes d'acétamide. L'acétonitrile à cette température ne subissant l'hydrolyse, ni en milieu acide ni en milieu alcalin, ceci est une preuve très nette de l'existence de la combinaison magnésienne sous la forme cétène-imine $CH^2{=}C{=}N—MgBr$. Celle-ci, décomposée par l'eau, conduit à la cétène-imine et cette dernière, fixant l'eau à son tour, à l'acétamide, les deux réactions pouvant avoir lieu simultanément:



(18) Bary: Bull. Soc. Chim. Belg. 1922, t. 31, p. 397 à 411.

(19) G. Mignonac et Ch. Hoffmann: C. R. 1930, t. 191, p. 718.

CHAPITRE DEUXIEME

PARTIE THEORIQUE

Il peut paraître étonnant à première vue, étant donnés les résultats déjà acquis sur la tautomérie des nitriles, que tant d'observations frappantes n'aient pas incité plus de chimistes à étudier depuis longtemps déjà, un sujet aussi intéressant au point de vue théorique.

Mais les différentes constatations que nous avons exposées et groupées se trouvent éparses dans la littérature où elles figurent dans des travaux dont les buts sont souvent très divers; d'ailleurs les aperçus bibliographiques donnés par les auteurs qui ont travaillé cette question nous ont paru incomplets et ne permettent pas de rendre compte de l'intérêt de la question dans son ensemble.

La conclusion que l'on peut dégager de l'ensemble des travaux faits jusqu'ici dans cette voie est la suivante : le cyanure de benzyle, le malonitrile et en général les nitriles R—CH^2—C≡N (R aromat. ou aliphat.) donnent des dérivés métalliques qui ne se comportent pas comme des composés:

R—CH(Me)—C≡N

mais ils présentent un caractère non saturé qui prouve que dans ces dérivés le métal est lié à l'azote et non au carbone:

R—CH=C=N—Me

De là naît immédiatement l'idée de la possibilité d'une tautomérie des nitriles selon l'équation:

R—CH^2—C≡N⇄R—CH=C=NH

C'est cette tautomérie que nous avons voulu étudier au cours de notre travail.

Si le dérivé sodé du cyanure de benzyle possède la constitution C^6H^5—CH=C=N—Na on peut avoir l'espoir d'obtenir, par traitement avec des réactifs convenables, des composés substitués à l'azote. L'action des halogénures alcooliques, par exemple, devrait conduire à des composés du type:

C^6H^5—CH=C=N—R

Mais en pratique on constate que l'on obtient de cette manière toujours des nitriles substitués sur le carbone:

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}—C\equiv N$$

Cette réaction conduit plutôt à attribuer au sel de Na du cyanure de benzyle la constitution :

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle Na}{\underset{|}{CH}}—C\equiv N$$

Rising et Zee ont fait pour cette raison la supposition que le cyanure de benzyle sodé existe sous deux formes tautomères: nitrile et cétène-imine et que selon le réactif employé c'est l'une ou l'autre de ces formes qui réagit.

Nous envisageons par contre le sel de Na du cyanure de benzyle uniquement sous sa forme cétène-imine. Si, par action des halogénures alcooliques, on obtient des corps ayant la structure nitrile, c'est dû à ce que le dérivé sodé n'agit pas par substitution, mais par addition :

$$C^6H^5—CH=C=N—Na+RX\rightarrow C^6H^5—\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{C}}=N\,Na\rightarrow C^6H^5—\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}—C\equiv N+NaX$$

Ce mécanisme est le même que celui que l'on observe pour la condensation de certains cyanures métalliques avec les iodures alcooliques. C'est un grand mérite de Nef d'avoir montré (20) que la théorie de la substitution de Dumas n'est pas toujours en accord avec la vérité et que trop souvent elle est considérée comme un axiome au lieu d'être soumise à la discussion.

Nef à montré que les cyanures et l'acide cyanhydrique ne doivent pas être considérés comme étant

$$H—C\equiv N \qquad \text{et} \qquad Me—C\equiv N$$

mais que ces corps sont par leurs propriétés

$$H—N=C= \qquad \text{et} \qquad Me—N=C=$$

le métal et l'hydrogène étant liés à l'azote et non au carbone.

(20) Nef: Annalen 1895, t. 287, p. 269.

Pour le cyanure d'argent on admet communément que dans ce composé l'argent est uni à l'azote car, traité par un iodure alcoolique IR il donne la carbylamine R=N=C=.

Le cyanure de potassium par contre, traité par le même iodure IR, conduit au nitrile R—C≡N. Pour cette raison on veut le considérer sous la forme K—C≡N. Il est évident cependant que le cyanure de K se comporte différemment du cyanure d'Ag malgré qu'il ait la même constitution, car le K est plus électropositif que l'Ag, de sorte que dans K—N=C= la liaison C= est plus active que dans le cyanure d'Ag et peut par suite donner lieu à des réactions d'addition

$$K—N=C= + IR \rightarrow \left[K—N=C< \begin{matrix} I \\ R \end{matrix} \right] \rightarrow RC\equiv N + IK$$

tandis que le cyanure d'argent réagit par substitution. Mais même le cyanure d'argent ne donne pas toujours des réactions de substitution. En le traitant par les chlorures d'acides R—CO—Cl on n'obtient pas les isonitriles R—CO—N=C= comme le croyait A. Gautier (1869), mais on arrive aux nitriles R—CO—C≡N.

Dans un autre ordre d'idées nous pouvons faire ici la remarque que la toxicité des cyanures et de l'acide cyanhydrique s'explique également mieux si l'on envisage ces corps sous la forme isonitrile. Les composés cyanés sont classés en effet d'après les toxicités décroissantes dans l'ordre suivant:

acide cyanhydrique et cyanures	—C≡N
carbylamines	=C=N—
nitriles	—C≡N

L'acide cyanhydrique et les cyanures sont très toxiques. Les nitriles qui renferment le même groupement fonctionnel ne le sont que très peu, tandis que les carbylamines sont encore fortement toxiques. Cela permet de supposer que l'acide cyanhydrique et les cyanures n'ont pas la constitution des nitriles, d'après laquelle ils seraient peu toxiques, mais qu'ils ont la même structure que les carbylamines.

Cette discussion sur la constitution du cyanure de K était intéressante à exposer ici, vue l'analogie complète au point de vue réactionnel entre ce cyanure et le dérivé sodé

du cyanure de benzyle. L'un et l'autre de ces composés réagissent par addition, fait qui témoigne en faveur de leur caractère non saturé.

Comme on ne peut obtenir des dérivés —N substitués du cyanure de benzyle par traitement avec les halogénures alcooliques, nous avons étudié la condensation du dérivé sodé de ce nitrile avec des composés plus actifs que les précédents : nous avons essayé l'action des chlorures d'acides. En raison de leur caractère électronégatif, ceux-ci pourront peut-être donner des composés —N acylés. Un cas semblable se présente déjà pour l'éther acétylacétique sodé :

$$CH^3—C(ONa)=CH—CO—O—C^2H^5$$

qui donne avec les halogénures d'alcoyle des composés —C alcoylés

$$CH^3—CO—CH(R)—CO—O—C^2H^5$$

tandis que les chlorures d'acides donnent, à côté des composés —C acylés, une certaine quantité d'éther —O acylé:

$$CH^3—C(O—OCR)=CH—CO—O—C^2H^5$$

La condensation du cyanure de benzyle sodé avec les chlorures d'acides avait déjà été entreprise par Bodroux (21) qui avait obtenu de cette façon les nitriles substitués

$$C^6H^5—CH(R—CO)—C\equiv N$$

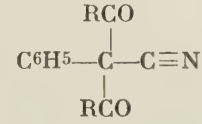
Reprenant la même réaction, mais en opérant dans un milieu anhydre et privé d'oxygène nous avons obtenu des composés renfermant deux groupements RCO— pour une molécule de cyanure de benzyle.

Le cyanure de benzyle ne donnant qu'un dérivé monosodé — du moins dans les conditions où nous avons opéré — il était curieux de constater la formation de dérivés diacylés. Pour la constitution de ces corps on peut envisager trois formules isomères :

---

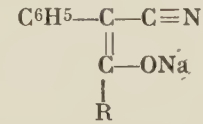
(21) Bodroux: Bull. Soc. 1911, t. 9, p. 726.

1° On peut admettre qu'il se forme d'abord des dérivés monoacylés du type de ceux obtenus par Bodroux, puis il y aurait remplacement de l'atome d'hydrogène restant par un autre groupe acyl pour aboutir au composé méthanique:

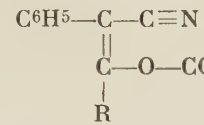


(I)

2° On peut concevoir également la transformation du dérivé monoacylé, au fur et à mesure de sa formation, en un énolate sous l'action du sodium du dérivé sodé non encore entré en réaction :

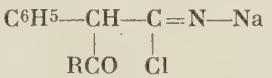


Ce composé, réagissant avec le chlorure d'acide restant, peut conduire à l'éther-sel énolique suivant :



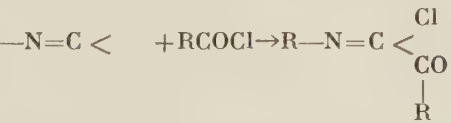
(II)

3° Il reste enfin une troisième possibilité d'après laquelle, le dérivé sodé réagissant d'abord par addition, il y aurait formation du composé intermédiaire:



Le mécanisme de la fixation du chlorure d'acide est comparable à celui qui a été observé dans le cas des cétènes :

et présente également une grande analogie avec le mécanisme indiqué par Nef (22) dans le cas des carbylamines :



(22) Nef: Annalen 1892, t. 270, p. 268-335.

la liaison $C<$ des carbylamines correspondant à la liaison $CH=C$ des cétène-imines.

Le composé intermédiaire conduit par élimination de ClNa au dérivé monoacylé

$$\begin{array}{l} C^6H^5CH—C\equiv N \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad R—CO \end{array}$$

mais celui-ci se trouve en présence de dérivé sodé non encore transformé sur lequel il peut réagir en donnant un sel de sodium cétène-iminique :

$$\begin{array}{l} C^6H^5—C=C=N—Na \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad R—CO \end{array}$$

Ce dernier subit alors l'action directe de l'excès de chlorure d'acide et conduit au dérivé diacylé de la phénylcétène-imine:

$$\begin{array}{l} C^6H^5—C=C=N—COR \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad R—CO \end{array} \qquad \text{(III)}$$

Nous avions donc à choisir pour les dérivés diacylés entre les formules (I), (II) et (III). Pour l'attribution de la formule de constitution, la première idée consiste à soumettre le produit à l'hydrolyse; mais nous avons constaté que l'on obtient ainsi l'acide RCOOH, de l'acide phénylacétique et de l'ammoniac, éléments qui peuvent résulter du dédoublement des trois composés envisagés.

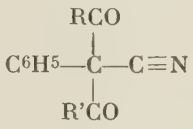
C'est en traitant à froid ces composés par des bases fortes, minérales ou organiques, que nous avons eu un indice permettant de préciser leur constitution.

On constate, au cours de ce traitement, que l'un des groupes acyl a une très grande mobilité et peut être aisément enlevé. La base en excès se combine au dérivé monoacylé, résultant du dédoublement en donnant un véritable sel. La formule (I), dans laquelle les deux groupements acyl sont directement fixés au carbone, explique difficilement cette mobilité.

Une explication plus satisfaisante des faits observés peut être donnée par les formules (II) et (III). Dans le premier cas (formule II), l'on a affaire à l'éther-sel d'un énol. L'un des groupes acyl est relié à la molécule par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène. Cet éther peut être facilement saponifié.

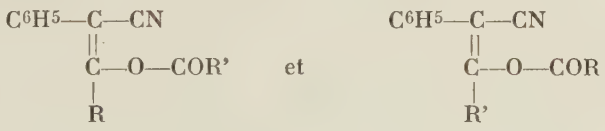
Dans la formule (III), un radical acyl est lié à l'azote. D'après ce que l'on sait pour des composés azotés analogues, le groupement $=C=C=NH$ doit être très électronégatif et l'azote sera de ce fait très mobile. Cette mobilité peut s'étendre au groupement acyl qui remplace l'hydrogène.

En partant du dérivé diacylé renfermant deux groupements R—CO, nous avons remplacé le R—CO mobile par un radical R'—CO et obtenu le dérivé mixte. En outre, en partant du dérivé diacylé renfermant deux radicaux R'—CO, nous avons remplacé le R'—CO mobile par un groupement R—CO et obtenu le dérivé mixte isomère du précédent. Ces deux corps sont parfaitement distincts et ne peuvent par suite exister sous la forme méthanique pour laquelle il n'y aurait qu'un seul composé



Ces expériences nous conduisent à éliminer la formule (I) que nous avions déjà rejetée pour une autre raison. Restent les formules (II) et (III). Celles-ci expliquent la formation des deux isomères que nous avons isolés.

A la formule (II) correspondent les isomères :



à (III) :

Il est très délicat de trancher entre ces deux constitutions et nous allons voir dans la suite que l'on peut donner des arguments en faveur de l'une et de l'autre (*).

---

*) L'étude spectographique pourrait peut-être donner des renseignements intéressants quant à la constitution de ces composés.

A: Forme éther-sel énolique

Envisageons d'abord la formule d'éther-sel énolique. Celle-ci a déjà été mise en évidence dans d'autres cas pour des composés analogues par Haller (23), Haller et Blanc (24) au cours de leurs études sur l'alcoylation des éthers cyanacétiques et surtout par Schmitt (25) dans son travail sur l'acylation de ces éthers.

Prenons par exemple le β phényl β acétoxy α cyanoacrylate de méthyle de Schmitt:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-O-COCH_3 \\ \| \\ CN-C-COOCH_3 \end{array} \qquad (I)$$

A ce composé correspond un isomère parfaitement distinct

$$\begin{array}{c} CH_3-C-O-COC_6H_5 \\ \| \\ CN-C-COOCH_3 \end{array} \qquad (II)$$

La formule méthanique

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO \\ CN \end{array} > C < \begin{array}{l} COCH_3 \\ COOCH_3 \end{array}$$

n'est pas à envisager car elle ne rend pas compte, comme dans notre cas, de l'existence des isomères (I) et (II).

Schmitt fut donc conduit à envisager la forme énolique pour ces composés et à leur donner la constitution que nous avons indiquée plus haut.

B. Forme cétène-iminique

Avant de parler de nos propres composés nous jugeons utile de mettre en évidence quelques constatations qui ont été faites par Nef, A. Haller et P. Th. Muller, et qui permettent d'envisager sous la forme cétène-iminique les éthers cyanacétiques:

1° Nef (26) a constaté que le sel d'argent de l'éther cyanacétique traité par l'iodure d'éthyle donne des quantités considérables d'éthylcarbylamine. Celle-ci ne peut

(23) Haller: C. R. 1900, t. 130, p. 1221.
(24) Haller et Blanc: C. R. 1900, t. 130, p. 1591.
(25) Schmitt: Bull. Soc. 1904, t. 31, p. 325.
(26) Nef: Annalen 1895, t. 287, p. 281.

résulter évidemment que du dédoublement d'un composé de substitution cétène-iminique:

$$R—CO^2—CH=C=N—\boxed{Ag+I}\ C^2H^5 \rightarrow RCO^2—CH=C=N—C^2H^5$$

2° A. Haller et P. Th. Muller (27) sont arrivés, à l'aide des réfractions moléculaires, à la conclusion que le sel de sodium de l'éther cyanacétique doit avoir la constitution

$$C^2H^5—CO^2—CH=C=N—Na$$

ou que tout au plus on a affaire à un mélange en équilibre des deux formes de sels sodiques.

$$C^2H^5—CO^2CH=C=N—Na \qquad \text{et} \qquad CN—CH=C<^{ONa}_{OC^2H^5}$$

Or, ce sel sert de point de départ à Schmitt pour la préparation de ses éthers acylés, on peut donc s'attendre à ce qu'au cours du traitement par les chlorures d'acides sa forme cétène-imine se manifeste et donne lieu à la formation de dérivés —N substitués. Ceux-ci pourront peut-être se trouver en équilibre avec des dérivés énoliques isomères.

3° A. Haller et P. Th. Muller (28) ont étudié la réfraction moléculaire d'un grand nombre d'éthers cyanacétiques substitués. Nous reproduisons ici leurs résultats recalculés au moyen des dernières constantes d'Eisenlohr (voir Tableau p. 26).

Pour l'interprétation de ce tableau, nous ne pouvons faire mieux que de citer les paroles de Haller et Muller : « En se reportant à notre tableau, on constate que les nombres (R. M. trouvées) se rapprochent plus de ceux que l'on calcule avec la forme énolique que de ceux qu'exigerait la forme cétonique. Cependant, il est impossible de ne pas être frappé de l'écart considérable qui sépare l'expérience de la théorie (énol.) et qui est même plus grand que celui qui devrait exister entre les deux formes cétone et énol. L'accumulation de radicaux négatifs ne suffit pas pour rendre compte, à elle seule, de divergences aussi notables.

---

(27) A. Haller et P. Th. Muller: Ann. de Chim. et de Phys. 1908, t. 15, p. 289.

(28) A. Haller et P. Th. Muller: Ann. de Chim. et de Phys. 1908, t. 14, p. 133.

TABLEAU :

	I	II		III		IV	
Formules	RM. trouvées par Haller et Muller	RM. calculees pour la forme méthanique	Δ	RM calculées pour la forme énolique	Δ	RM. calculées pour la forme cétène-imine	Δ
$CH^3CO\text{-}\underset{\vert}{\overset{CN}{C}}H\text{-}CO^2CH^3$	34,13	31,343	2,787	32,370	1,76	33,782	— 0,348
$C^2H^5CO\text{-}\underset{\vert}{\overset{CN}{C}}H\text{-}CO^2CH^3$	38,64	35,961	2,679	37,008	1,632	38,400	— 0,24
n $C^3H^7CO\text{-}\underset{\vert}{\overset{CN}{C}}H\text{-}CO^2CH^3$	43,62 43,26	40,579	3,041 2,681	41,626	1,994 1,634	43,018	— 0,602 — 0,242
$CH^3\text{-}CO\text{-}\underset{\vert}{\overset{CN}{C}}H\text{-}CO^2C^2H^5$	39,01	35,961	3,049	37,008	2,002	38,400	— 0,61
$C^2H^5\text{-}CO\text{-}\underset{\vert}{\overset{CN}{C}}H\text{-}CO^2C^2H^5$	43,03	40,579	2,451	41,626	1,404	43.018	— 0,012
n $C^3H^7\text{-}CO\text{-}\underset{\vert}{\overset{CN}{C}}H\text{-}CO^2C^2H^5$	47,58	45,197	2,383	46,244	1,336	47,636	+ 0,056
iso $C^3H^7\text{-}CO\text{-}\underset{\vert}{\overset{CN}{C}}H\text{-}CO^2C^2H^5$	47,60	45,197	2,403	46,244	1,356	47,636	+ 0,036
$CH^3\text{-}CO\text{-}\underset{\vert}{\overset{CN}{C}}H\text{-}CO^2\text{-}C^3H^7$	43,57	40,579	2,991	41,626	1,944	43,018	— 0,552
$CH^3\text{-}CO\text{-}\underset{\vert}{\overset{CN}{C}}H\text{-}COOC^5H^{11}$	52,99 52,63	49,815	3,175 2,815	50,826	2,128 1,768	52,254	— 0,736 — 0,376
$C^2H^5\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}\underset{\vert}{\overset{CN}{C}}H\text{-}CO\text{-}O\text{-}C^2H^5$	54,62	51,469	3,151	52,516	2,104	53,908	— 0,712
Moyenne des différences :			2,8		1,75		0,376

Une conclusion s'impose, c'est que les corps étudiés sont, à l'état pur ou en solution dans le toluène, des mélanges, en équilibre stable, de cétone et d'énol. *Seule la présence d'une double liaison, à côté de radicaux négatifs, peut expliquer de pareils écarts.* »

Mais cette explication ne rend pas encore compte de l'exaltation considérable que donnerait la formule énolique même si la totalité du composé se trouvait sous forme d'énol. Nous avons, par curiosité, calculé les R. M. qui correspondraient aux mêmes composés envisagés sous la forme cétène-iminique, et ajouté ces chiffres au tableau de Haller et Muller dans la colonne IV. On constate que ces derniers chiffres se rapprochent remarquablement des R. M. expérimentales.

Est-ce que les composés étudiés par Haller et Muller se trouveraient alors sous la forme cétène-iminique? — Nous ne pensons pas que les indications tirées de l'étude réfractométrique soient suffisantes pour l'affirmer. Elles ne correspondent pas en effet à un équilibre nitrilo-cétène-iminique mais à une tautomérisation complète en cétène-imine. Or, cela ne paraît pas être le cas pour les nitriles simples que l'on a examinés à ce point de vue.

D'autre part, ces éthers ont-ils tendance à prendre la forme cétène-iminique ou se sont-ils tautomérisés sous l'influence de certaines impuretés? — C'est une question qui reste à résoudre, mais on ne peut manquer toutefois d'être frappé par la concordance entre les chiffres des colonnes (I) et (IV) du tableau. Nous considérons que cette coïncidence ne doit pas être négligée dans l'étude de la tautomérie des nitriles.

Quant aux composés diacylés que nous avons étudiés, nous leur avons attribué la structure cétène-iminique car:

1° Le cyanure de benzyle sodé servant comme matière première à leur préparation possède lui-même la constitution des cétène-imines. Ce fait est nettement démontré actuellement.

2° L'un des radicaux acyl manifeste une très grande mobilité et peut être enlevé par les bases avec formation d'un sel du dérivé monoacylé.

3° Ces sels, possédant un caractère non saturé très accentué, s'oxydent facilement à l'air.

4° Certains de ces sels sont colorés en jaune comme le cyanure de benzyle sodé.

5° Enfin la R. M. du seul composé diacylé liquide que nous avons préparé concorde mieux avec la valeur calculée pour la formule cétène-iminique qu'avec celle de l'éther-sel énolique isomère.

R. M. trouvée: 56,85 R. M. calc. énol = 54,972; Δ = 1,78
R. M. calc. cétène-imine = 56,246; Δ = 0,604

Pour donner à nos arguments encore plus de netteté nous avons cherché à préparer des composés dans lesquels la formule éther-sel énolique ne peut être envisagée. A cet effet, nous avons étudié des dérivés qui ne renferment pas de groupe carbonyle énolisable. Tels sont les alcoyle- ou aryl-cyanures de benzyle:

$$C^6H^5—CH(R)—CN \qquad \text{(R alcoyle ou aryl)}$$

Ceux-ci, sous l'action du sodium, doivent conduire aux sels:

$$C^6H^5—C(R)=C=N—Na$$

C'est le cas de l'α phénylbutyronitrile

$$C^6H^5—CH(C^2H^5)—CN$$

qui a été étudié par Rising et Zee (29).

Nous avons étudié le phényl—2, hexane nitrile—1 qui n'avait pas encore été préparé. Nous avons fait son sel de Na puis traité celui-ci par des chlorures d'acides en vue d'obtenir les composés

$$C^6H^5—C(C^4H^9)=C=N—COR$$

Avec le chlorure d'acétyle nous n'avons pu isoler aucun produit défini, la masse de réaction se décomposant à la distillation. L'action du chlorure de benzoyle nous a conduit à un composé visqueux qui ne cristalise pas. Cette substance ne peut être autre chose que le dérivé —N benzoylé

(29) Rising et Zee: Journ. Am. Chem. Soc. 1930, t. 52, p. 2524.

que nous avions cherché à préparer, car elle se dédouble quantitativement par traitement à l'ammoniac anhydre, à froid, selon l'équation suivante:

$$C^6H^5—\underset{\underset{C^4H^9}{|}}{C}=C=N—COC^6H^5 + NH^3 \rightarrow C^6H^5—\underset{\underset{C^4H^9}{|}}{CH}—C\equiv N + C^6H^5CONH^2$$

La seule autre constitution qu'on peut attribuer à ce corps est la formule méthanique

$$C^6H^5—\underset{\underset{C^4H^9}{|}}{\overset{\overset{COC^6H^5}{|}}{C}}—C\equiv N$$

Nous l'avons éliminée pour les mêmes raisons que précédemment.

Nous avons donc là l'exemple très net d'un dérivé benzoylé où le radical acyl est lié à l'azote et qui se dédouble facilement à froid comme les dérivés diacylés. Ce fait est un argument très sérieux pour la constitution que nous avons donnée à ces derniers composés.

Après ce cyanure de benzyle alcoyle-substitué nous avons étudié un nitrile aryl-substitué : le diphénylacétonitrile:

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} > CH—CN$$

Il était à prévoir que dans ce nitrile où trois radicaux électronégatifs sont accumulés sur le carbone méthanique, l'atome d'hydrogène restant devait posséder une mobilité particulièrement importante.

On fait facilement, en effet, le dérivé sodé:

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} > CNa—CN \qquad \text{ou} \quad \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} > C=C=N—Na$$

Mais on constate qu'il est impossible, pour une raison inexplicable de substituer le sodium par des radicaux alcoyle-aliphatiques ou des groupes —CH^2—COOR (30) ou encore

(30) Zinsser: Ber. 1891, t. 24, p. 3556.

par des groupes acyl —COR, ainsi que nous l'avons constaté nous-même. Seul le chlorure de benzyle réagit en donnant un dérivé benzylé sur le carbone (31).

Nous avons enfin voulu reprendre l'étude de l'acétonitrile parallèlement à celle du cyanure de benzyle. Mais ici les difficultés sont beaucoup plus grandes du fait de la polymérisation facile de l'acétonitrile. Nous n'avons pu isoler qu'un seul composé défini présentant quelques analogies avec les dérivés obtenus à partir du cyanure de benzyle. Ce composé est le diacétyl diacétonitrile:

$$\begin{array}{l} CH^3—C=N—COCH^3 \\ \qquad\quad | \\ CN—CH—CO—CH^3 \end{array}$$

où un acétyl est lié à l'azote. Il ne s'obtient que difficilement car la plus grande partie du produit de réaction se polymérise pendant la distillation, ce qui prouve également le caractère non saturé de cette substance.

---

(31) Neure: Ann. Chem. 1889, t. 250, p. 143. — Mme Ramart-Lucas: Bull. Soc. 1924, t. 35, p. 197.

DEUXIEME PARTIE

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

Dérivé sodé du cyanure de benzyle

Victor Meyer découvrit en 1887 la réaction de condensation du cyanure de benzyle avec le sodium (32). Il n'a pas isolé le dérivé sodé mais a pu substituer l'atome métallique par des radicaux alcoyl et obtenir des composés de la forme

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}—C\equiv N$$

Il en conclut que dans le sel de sodium le métal était lié au carbone:

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle Na}{\underset{|}{CH}}—C\equiv N$$

Nous avons vu aussi que Nef admettait d'abord pour le cyanure de benzyle le dérivé sodé:

$$C^6H^5—CH=C=N—Na$$

mais revint plus tard sur son affirmation et considéra le nitrile comme un corps neutre incapable de donner un sel de Na.

En 1922 MM. Upson et Thompson (33) observèrent la grande instabilité du cyanure de benzyle sodé à l'air. Ils le comparèrent à un composé non saturé qui subit le phénomène de l'autoxydation et proposèrent la formule «cétène-

(32) V. Meyer: Ber. 1887, t. 20, p. 538; 1888, t. 21, p. 1291.

(33) Upson et Thompson: Journ. Am. Chem. Soc., 1922, t. 44, p. 181.

imine », que Nef avait d'abord envisagée, et qui rend mieux compte, par son caractère non saturé, de l'instabilité du composé. M. Rising et ses collaborateurs du Kent Chemical Laboratory de l'Université de Chicago ont mis à profit cette observation de Upson et Thompson et isolé les dérivés sodé et potassé purs du cyanure de benzyle. Les propriétés de ces composés confirment l'hypothèse de Upson et Thompson.

Propriétés du cyanure de benzyle sodé

Ce corps se présente sous forme d'une poudre jaune, très soluble dans l'éther et le cyanure de benzyle, insoluble dans la ligroïne. La solution éthérée jaune refroidie à —80° laisse déposer de longs cristaux fins, tandis que le sel précipité de la même solution par la ligroïne à température ordinaire est amorphe.

Au contact de l'air, le dérivé sodé, solide ou dissous dans l'éther, s'oxyde. Il brunit rapidement, s'échauffe, dégage des fumées et donne finalement une masse noire.

Sous l'influence de la chaleur, le dérivé sodé se décompose en cyanure de sodium et stilbène d'après la réaction:

$$C^6H^5—CH=C=N—Na \rightarrow C^6H^5—CH= + CNNa$$

$$2C^6H^5—CH= \rightarrow C^6H^5—CH=CH—C^6H^5$$

L'action des acides et des iodures alcooliques a déjà été exposée dans la partie historique (page 13) et nous avons vu qu'il n'avait pas été possible, jusqu'ici d'isoler des dérivés stables de la forme cétène-imine.

Préparation du cyanure de benzyle sodé

Nous avons préparé le cyanure de benzyle sodé en opérant de la façon suivante:

11,5 gr. de sodium (1/2 at. gr.) sont réduits en poudre d'après le procédé suivant: le sodium coupé en petits cubes est placé sous du xylène ou de la ligroïne dans un ballon à fond rond de 500 cc. On chauffe le ballon au bain d'air jusqu'à ce que le sodium se soit transformé en gouttelettes brillantes. Le ballon est ensuite soigneusement bouché et agité vigoureusement. Le sodium fondu se réduit ainsi en globules très fins. En raison de son état de grande division, cette poudre est très active. Après refroidissement on décante le xylène ou la ligroïne, lave le sodium plusieurs

Fig. 1

fois à l'éther anhydre et le recouvre ensuite de 200 cc. environ d'éther anhydre. Nous préparons le dérivé sodé dans le ballon B surmonté d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à robinet pour l'introduction du nitrile (fig. I).

Pour empêcher toute rentrée d'air dans l'appareil on y fait passer un courant assez rapide d'hydrogène sec. Lorsque tout l'air est expulsé on fait tomber par l'ampoule, goutte à goutte, 58,5 gr. de cyanure de benzyle (1/2 mol. gr.) fraîchement distillé. Bientôt la réaction de condensation avec le sodium se déclanche. Elle dégage suffisamment de chaleur pour faire bouillir doucement l'éther à reflux sans apport de chaleur extérieure. En réglant convenablement la vitesse d'introduction du nitrile on ne risque aucun emballement de la réaction. Nous mettons environ une heure 1/2 pour ajouter la totalité du nitrile. Au cours de la réaction il précipite dans le ballon un corps blanc en même temps que l'éther prend une teinte de plus en plus jaune. Il faut agiter fréquemment le ballon pour dégager le sodium du sel blanc qui le recouvre et le remettre en contact avec la solution éthérée. Lorsque la réaction semble s'arrêter on l'achève en chauffant doucement au bain-marie pendant quatre heures environ. Après ce temps, tout le sodium a disparu et il reste dans le ballon deux portions:

1° un solide blanc déposé au fond et qui est du cyanure de sodium;

2° une solution éthérée jaune renfermant:

a) le dérivé sodé formé d'après la réaction

$$C^6H^5—CH^2—C\equiv N + Na \rightarrow C^6H^5—CH=C=N—Na + H$$

b) du toluène résultant du dédoublement d'une partie du sel de Na sous l'action de l'hydrogène naissant:

$$C^6H^5—CH=C=N—Na + H^2 \rightarrow C^6H^5—CH^3 + CNNa$$

de sorte que la réaction globale peut s'exprimer ainsi:

$$2C^6H^5—CH^2—CN + 2Na \rightarrow C^6H^5—CH=C=N—Na + C^6H^5—CH^3 + CNNa$$

CHAPITRE II

Condensation du cyanure de benzyle sodé avec le chlorure de benzoyle

Nous avons condensé le cyanure de benzyle sodé avec le chlorure de benzoyle pour essayer de préparer un dérivé benzoylé sur l'azote:

$$C^6H^5—CH=C=N—CO—C^6H^5$$

bien qu'avant nous, Bodroux (34) ait obtenu par la même réaction le composé isomère benzoylé sur le carbone:

$$\begin{array}{l} C^6H^5—CH—C\equiv N \\ \qquad\quad | \\ C^6H^5—CO \end{array}$$

Ce corps est le diphényl 1,2 propanone —1 nitrile —3 ou la phénylcyanoacétophénone; quelques fois on l'appelle aussi *cyandesoxybenzoïne*. Dans la suite de notre travail nous emploierons cette dernière dénomination qui est la plus simple.

Condensation

Elle s'effectue dans l'appareil employé pour la préparation du dérivé sodé. Pour éviter une décomposition de celui-ci nous ne le séparons pas du cyanure de sodium formé par la réaction secondaire, ce dernier corps ne gênant pas la réaction de condensation.

Le ballon contenant la solution éthérée jaune du dérivé sodé est plongé dans de la glace fondante, le courant d'hydrogène passant toujours à travers l'appareil. Par l'ampoule à robinet on ajoute goutte à goutte 35 gr. de chlorure de benzoyle (1/4 mol. gr.) fraîchement redistillé (Eb. 197°).

Chaque goutte de chlorure d'acide produit dans la solution éthérée une effervescence suivie d'une précipitation d'un corps blanc. Lorsque tout le chlorure de benzoyle a été ajouté, en agitant constamment, on transvase le contenu du ballon dans un pot à centrifugation et centrifuge. La solution éthérée dont la coloration jaune s'est maintenue est

(34) Bodroux: Bull. Soc. 1911, t. 9, p. 726.

décantée. Le précipité blanc est constitué par un mélange de chlorure de sodium et de cyanure de sodium.

Abandonnée à elle-même, en vase fermé, la solution éthérée prend peu à peu une teinte verte en même temps qu'il se dépose des cristaux d'un composé blanc. Par concentration la solution devient vert émeraude et des cristaux continuent à se déposer. On les sépare par essorage. Ils se présentent sous la forme de gros prismes solubles dans le benzène, le chloroforme, moins solubles dans l'éther et insolubles dans l'alcool à froid. Par recristallisation dans l'alcool chaud on obtient le corps pur fondant à 146,2° (corr.). Le rendement est de 20 gr. de produit brut environ.

Analyse élémentaire:

Combustion.

Substance: 0,1826 gr. CO^2: 0,5443 gr. H^2O: 0,0768 gr.

	calculé pour $C^{22}H^{15}O^2N$:
% C trouvé: 81,31	% C: 81,23
% H trouvé: 4,71	% H: 4,61

Dosage d'azote (microkjeldhal):

Dosage	Substance employée	Nombre de cc. SO^4H^2 n/60	% N trouvé	% N calculé pour $C^{22}H^{15}O^2N$
1	0,0361 gr	6,6	4,26	4,30
2	0,11662 gr	21,76	4,30	

Détermination de poids moléculaire par cryoscopie:

Détermination	Substance employée	Solvant benzène	Abaissement	M trouvé	M calculé pour $C^{22}H^{15}O^2N$
N° 1	0,273 gr.	17,069 gr.	0°,26	307	325
N° 2	0,4329 gr.	17,214 gr.	0°,40	314	

Les analyses et la détermination de poids mol. sont parfaitement d'accord pour un corps de formule brute $C^{22}H^{15}O^2N$. Cette formule correspond à celle d'un dérivé dibenzoylé du cyanure de benzyle.

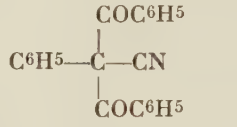
Remarque: Nous avions d'abord attribué la coloration vert-émeraude de la solution au sel de Na, mais nous avons

reconnu dans la suite qu'elle était due à une petite quantité d'une substance que nous n'avons pu isoler et qui résulte d'une réaction secondaire.

Constitution du composé $C^{22}H^{15}O^2N$

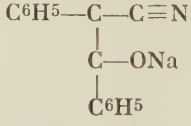
Nous avons déjà vu que Bodroux avait obtenu par action du chlorure de benzoyle sur le cyanure de benzyle sodé, un dérivé monobenzoylé fondant à 93°-94°: la cyandesoxybenzoïne.

Nous sommes allé plus loin dans la substitution et arrivé à un dérivé dibenzoylé dont la formation peut être envisagée selon le processus qui donne naissance, dans un premier stade, à la cyandesoxybenzoïne. Celle-ci, sous l'influence du cyanure de benzyle sodé et du chlorure de benzoyle, se transformerait ensuite en un dérivé dibenzoylé:

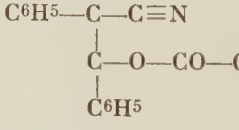


(I)

On peut admettre également que la cyandesoxybenzoïne donne, avec le sodium du cyanure de benzyle sodé non encore transformé, l'énolate suivant:



Ce dernier, réagissant avec l'excès de chlorure de benzoyle conduirait à l'éther-sel énolique:



(II)

Bodroux (35) signale qu'il a obtenu en petite quantité cet éther-sel en traitant la combinaison du benzoate d'éthyle et du cyanure de benzyle sodé par le chlorure de benzoyle. Il le décrit comme un corps solide qui recristallise dans la ligroïne et le benzène en aiguilles fondant à 124-125°.

---

(35) Bodroux: Bull. Soc. 1911, t. 9, p. 652.

Nous avons également voulu préparer ce corps par la méthode de Bodroux pour comparer ses propriétés à celles du composé fondant à 146 2°; mais nous n'avons jamais pu en obtenir la moindre trace. A chaque préparation, nous sommes tombé, avec un très bon rendement, sur la substance fondant à 146,2°.

Les résultats analytiques de Bodroux concordent très bien avec les valeurs calculées pour un dérivé dibenzoylé du cyanure de benzyle. Si tel n'était pas le cas nous serions tenté de supposer que B. avait en mains notre composé à l'état impur. Il est possible que Bodroux se soit trouvé en présence de l'éther-sel énolique (II) ou d'un isomère de cette forme, ou encore du dérivé dibenzoylé méthanique (I). Nous n'avons pu vérifier ces suppositons n'ayant jamais obtenu le composé fondant à 124-125°.

Rupe et Gisiger (36) ont repris la condensation de Bodroux afin d'obtenir de la cyandesoxybenzoïne, mais ils n'ont pu en isoler qu'une faible quantité. Ils signalent avoir découvert à côté de ce composé un corps cristallisé blanc, fondant à 140°, et qui serait un isomère de la cyandesoxybenzoïne.

Comme nous avons répété plusieurs fois cette condensation sans jamais aboutir à autre chose qu'au composé de P. F. 146,2° et comme d'autre part le P. F. de la substance décrite par R. et G. (140°) est voisin de celui de notre corps, il est vraisemblable que ces auteurs ont eu en mains notre composé à l'état impur.

Il reste enfin une troisième possibilité d'après laquelle, le dérivé sodé additionnant d'abord une molécule de chlorure d'acide sur la double liaison unissant les atomes de carbone, il se formerait le dérivé intermédiaire:

$$\begin{array}{l} C^6H^5—CH—C=N—Na \\ \qquad\qquad\quad | \quad\ | \\ C^6H^5—CO \quad Cl \end{array}$$

Ce mécanisme de fixation du chlorure de benzoyle est comparable à celui qui a été observé dans le cas des cétènes:

$$R^2C=C=O+RCOCl \rightarrow \begin{array}{l} R^2C—C=O \\ \qquad | \quad\ | \\ \qquad RCO \ Cl \end{array}$$

(36) Rupe et Gisiger: Helv. Chim. Acta, 1925, t. 8, p. 349.

et présente également une grande analogie avec le mécanisme indiqué par Nef (37) dans le cas des carbylamines:

$$R—N=C< + RCOCl \rightarrow R—N=C<\begin{matrix}Cl\\CO\\|\\R\end{matrix}$$

la liaison $C<$ des carbylamines correspondant à la liaison $CH=C$ des cétène-imines.

Le composé intermédiaire conduit par élimination de ClNa à la cyandesoxybenzoïne:

$$C^6H^5—CH(COC^6H^5)—C\equiv N$$

qui, étant un nitrile, peut donner à son tour un sel de sodium cétène-iminique:

$$C^6H^5—C(COC^6H^5)=C=N—Na$$

sous l'action du cyanure de benzyle sodé non encore transformé. Ce dérivé sodé réagissant ensuite par substitution avec l'excès de chlorure de benzoyle conduit au composé:

$$C^6H^5—C(COC^6H^5)=C=N—COC^6H^5 \qquad (III)$$

qui est la —*N benzoyl, phénylbenzoylcétène-imine.*

Pour déterminer laquelle des constitutions (I), (II) ou (III) il fallait attribuer à notre composé nous avons d'abord effectué son hydrolyse.

Hydrolyse

1° *Par l'eau pure.*

Environ 1,5 gr. du produit furent enfermés avec 50 cc. d'eau distillée dans un tube qui fut scellé à la flamme après qu'on y eut fait le vide. On le soumit ensuite à un chauffage à 160° pendant 15 heures.

En ouvrant le tube après ce temps on trouve en suspension dans l'eau des cristaux blancs et des gouttelettes huileuses jaunâtres. Les cristaux furent identifiés comme acide benzoïque et le liquide huileux comme cyanure de benzyle.

(37) Nef: Annalen 1892, t. 270, p. 268-335.

2° *Par un acide.*

a) au moyen d'acide sulfurique n/2: on peut chauffer à ébullition pendant plusieurs heures sans que le corps soit altéré.

b) avec de l'acide plus concentré en tube scellé: en employant de l'acide 1/3 et en chauffant en tube scellé à 150° on parvient à hydrolyser le corps. En ouvrant le tube on ne constate aucune pression gazeuse mais on perçoit une forte odeur d'acide phénylacétique. On filtre la solution qui contient en suspension des cristaux et des paillettes.

Par cristallisation fractionnée on arrive à les séparer en acide phénylacétique (P.F. 76°) et acide benzoïque (P.F. 120°). Le filtrat acide renferme de l'ammoniac sous forme de sulfate. Ces produits d'hydrolyse peuvent provenir des corps (I), (II) ou (III); nous n'avons donc eu aucune indication utile quant à la constitution interne du composé.

3° *Au moyen des alcalis caustiques:* Nous avons reconnu qu'en traitant le dérivé dibenzoylé, à froid, par des alcalis (NaOH ou KOH) de concentration égale ou supérieure à 20 % cette substance est aisément attaquée. L'attaque se manifeste par un jaunissement immédiat de la substance qui se dissout ensuite en donnant une solution jaune. Lorsqu'on chauffe cette solution, la coloration jaune disparaît peu à peu. Il se forme des gouttelettes huileuses insolubles et l'on perçoit l'odeur du cyanure de benzyle. En continuant à chauffer, il se dégage de l'ammoniac et les gouttelettes huileuses disparaissent. Quand il ne se dégage plus d'ammoniac on laisse refroidir et neutralise l'alcali en excès par de l'acide chlorhydrique. Il précipite aussitôt des cristaux blancs qui, par cristallisation fractionnée, peuvent être séparés en acide phénylacétique et acide benzoïque.

Les produits d'hydrolyse sont les mêmes que ceux obtenus par hydrolyse acide. Mais la formation à froid, au début de l'hydrolyse, d'un corps jaune, nous y fit voir aussitôt un indice en faveur de la forme (III), qui rendrait assez plausible la formation d'un sel métallique coloré, semblable au dérivé sodé jaune du cyanure de benzyle.

La réaction pourrait s'exprimer ainsi:

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle COC^6H^5}{\underset{|}{C}}=C=N—COC^6H^5+2\ KOH\rightarrow C^6H^5—\underset{\displaystyle COC^6H^5}{\underset{|}{C}}=C=N—K+C^6H^5—COOK$$

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle COC^6H^5}{\underset{|}{C}}=C=N—K+H^2O\rightarrow\ C^6H^5—COOK+C^6H^5—CH^2—CN$$

$$C^6H^5—CH^2—CN+2\ H^2O\rightarrow C^6H^5—CH^2—COOH+NH^3$$

Nous avons là tous les éléments entrevus ou obtenus par l'hydrolyse.

Pour vérifier notre supposition, nous avons cherché à isoler le dérivé métallique jaune et nous fûmes assez heureux pour y parvenir.

Action des bases anhydres sur le dérivé dibenzoylé

1° *Action de l'éthylate de sodium.*

Une molécule du composé $C^{22}H^{15}O^2N$ dissoute dans le moins possible de toluène fut traitée par une molécule d'éthylate de sodium cristallisé et sec. L'éthylate disparaît instantanément en même temps que la solution prend une teinte jaune intense. Bientôt elle se trouble et il précipite une poudre jaune amorphe qu'on essore. Elle est soluble dans l'alcool et le chloroforme et donne avec ces solvants des solutions jaunes.

Un dosage de sodium effectué sur cette substance nous a donné le résultat suivant:

substance: 0,4563 gr. SO^4Na^2 obtenu: 0,1329 gr.

% Na trouvé: 8,9 % Na calculé pour $C^6H^5—\underset{\displaystyle COC^6H^5}{\underset{|}{C}}=C=N—Na$: 9,46

En évaporant la solution toluénique primitive et en fractionnant le résidu on peut isoler du benzoate d'éthyle d'odeur bien caractéristique et de P.E. 92° sous 14 mm.

L'action de l'éthylate de sodium a donc pour effet d'enlever un benzoyl au composé $C^{22}H^{15}O^2N$ et de conduire à un sel de sodium coloré

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle COC^6H^5}{\underset{|}{C}}=C=N—COC^6H^5+C^2H^5ONa\rightarrow C^6H^5—\underset{\displaystyle COC^6H^5}{\underset{|}{C}}=C=N—Na+C^6H^5CO^2C^2H^5$$

Traitement du dérivé sodé par un acide

Lorsqu'on traite le dérivé jaune par un acide minéral dilué il se transforme immédiatement en un corps blanc qui, recristallisé dans la ligroïne, fond à 93-94°. Ce n'est autre chose que la cyandesoxybenzoïne

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle COC^6H^5}{\underset{|}{CH}}—C\equiv N$$

Dosage d'azote (microkjeldhal)
du corps P.F. 93-94°

Substance: 0,0267 gr.

Nombre de cc. SO^4H^2 n/60: 7,29.

% N trouvé: 6,36 % N calculé: 6,33

La formation de ce corps peut s'expliquer ainsi:

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle COC^6H^5}{\underset{|}{C}}=C=N—\boxed{Na+Cl}H \rightarrow C^6H^5—\underset{\displaystyle COC^6H^5}{\underset{|}{C}}=C=NH \rightarrow C^6H^5—\underset{\displaystyle COC^6H^5}{\underset{|}{CH}}—C\equiv N$$

Il se forme intermédiairement la benzoylphénylcétènecimine libre, qui se tautomérise immédiatement en nitrile.

Il apparaît donc que dans le dérivé dibenzoylé initial l'un des benzoyl manifeste une plus grande mobilité que l'autre et doit, pour cette raison, être lié différemment du second. Nous avons pu mettre en évidence ce fait par d'autres réactions:

2° *Action de l'ammoniac anhydre.*

Dans une solution éthérée de dérivé dibenzoylé nous avons fait barboter un courant d'ammoniac anhydre. L'éther prend peu à peu une teinte jaune puis il précipite un corps amorphe ayant la même coloration. On le sépare par essorage et le lave à l'éther anhydre où il est insoluble. Il se dissout dans l'alcool, et le chloroforme en donnant des solutions jaunes. Lorsqu'on chauffe une telle solution on constate qu'il se dégage de l'ammoniac et que la solution se décolore. Le corps ne présente pas de point de fusion net mais se décompose à partir de 72°.

Dosage d'azote : (microkjeldhal)

Substance: 0,0234 gr.

Nombre de cc. SO^4H^2 n/60: 11,72

% N trouvé: 11,6.

Si l'on considère le dérivé sodé obtenu par action de l'éthylate de Na, on voit qu'il peut lui correspondre un sel d'ammonium:

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle COC^6H^5}{\underset{|}{C}}=C=N—NH^4$$

Ce composé renferme 11,76 % de N, or nous avons trouvé 11,6 %.

En traitant ce corps jaune par de l'acide chlorhydrique dilué nous avons observé sa décoloration immédiate et la formation de cyandesoxybenzoïne comme pour le dérivé sodé.

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle COC^6H^5}{\underset{|}{C}}=C=N—\boxed{NH^4+Cl}H \rightarrow C^6H^5—\overset{\displaystyle \downarrow}{\underset{\displaystyle COC^6H^5}{\underset{|}{C}}}=C=NH \rightarrow C^6H^5—\underset{\displaystyle COC^6H^6}{\underset{|}{CH}}\equiv N$$

Quant au sel d'ammonium on peut envisager sa formation d'après l'équation:

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle COC^6H^5}{\underset{|}{C}}=C=N—COC^6H^5+2NH^3 \rightarrow C^6H^5—\underset{\displaystyle COC^6H^5}{\underset{|}{C}}=C=N—NH^4+C^6H^5CONH^2$$

on retrouve en effet le benzoyl enlevé dans la solution éthérée primitive sous forme de benzamide (P.F. 126°).

Ce composé nouveau qui peut être envisagé comme sel de NH^4 de la benzoylphénylcétène-imine, n'est que peu stable, il s'oxyde à l'air en ramollissant. C'est un argument de plus en faveur de sa constitution cétène-iminique.

3° *Action de la β phényléthylamine*

Nous avons constaté que la β phényléthylamine, qui est une base organique puissante, agit comme les alcalis caustiques et comme l'ammoniac, c'est-à-dire qu'elle enlève un benzoyl au composé $C^{22}H^{15}O^2N$.

Quand on fait tomber une goutte de cette amine sur quelques cristaux de dérivé dibenzoylé, ceux-ci s'y dissolvent immédiatement et l'on obtient une solution d'une teinte

jaune intense comparable à celle que provoque l'éthylate de sodium. Pour isoler le produit qui donne cette coloration nous avons opéré de la façon suivante: 0,690 gr. de dérivé dibenzoylé (env. 2 mol.-gr.) furent dissous dans le moins de toluène possible. Puis nous avons ajouté à froid 0,493 gr. de β phényléthylamine (env. 4 mol.-gr.) fraîchement distillée. La coloration jaune se manifeste aussitôt dans la solution qui se trouble peu à peu. Il se dépose de fines aiguilles jaune-pâles. On les sépare de la solution toluénique par essorage. Nous en avons recueilli environ 0,4 gr. Ce corps nouveau est très peu soluble dans le toluène, le benzène et l'éther à froid, soluble dans ces mêmes solvants à chaud. Recristallisé dans le toluène il fond à 98—99°. Il est soluble dans l'alcool et le chloroforme à froid en donnant des solutions jaunes. En évaporant la solution toluénique où ce corps fut préparé on obtient une assez grande quantité de petites paillettes blanches fondant à 116° comme la benzoyl-β-phényléthylamine. (38).

Il y a donc eu débenzoylation par la β phényléthylamine et formation d'un sel de β phényléthylamine de la benzoylphénylcétène-imine comparable aux sels de sodium et d'ammonium déjà décrits.

$$C^6H^5—C(COC^6H^5)=C=N—COC^6H^5 + 2NH^2—C^8H^9 \rightarrow C^6H^5—C(COC^6H^5)=C=NH,NH^2—C^8H^9 + C^6H^5—CO—NH—C^8H^9$$

Dosage d'azote du corps jaune (microkjeldhal)

Substance: 0,01827 gr.

Nombre de cc. $SO^4H^2n/60$:6,325

% N trouvé: 8,06

% N calculé pour $C^6H^5—C(COC^6H^5)=C=NH,NH^2—C^8H^9$: 8,18

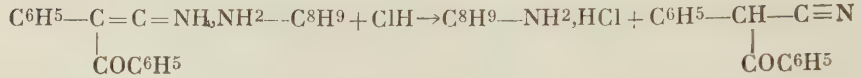
Propriétés du sel de β phényléthylamine.

1° *Traitement par l'acide chlorhydrique dilué*

Traité par l'acide chlorydrique dilué le sel jaune blanchit instantanément et donne de la cyandesoxybenzoïne que l'on sépare en essorant. En évaporant le filtrat chlorhydrique au bain-marie, on obtient comme résidu un corps

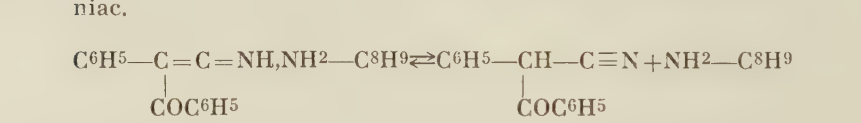
(38) Michaelis et Linow; Ber. 1893, t. 26, p. 2167.

blanc cristallisé en feuillets et fondant à 214° au bloc Maquenne. C'est du chlorhydrate de β phényléthylamine (P.F. exact: 217°)



2° *Action de la chaleur*

Lorsqu'on échauffe lentement une solution chloroformique du sel de phényléthylamine on constate, au fur et à mesure que la température augmente, que la teinte jaune de la solution diminue d'intensité et, vers 60°, disparaît même complètement. Par refroidissement la teinte jaune revient progressivement et atteint à température ordinaire le même degré de coloration qu'avant le chauffage. On peut répéter cette expérience indéfiniment de fois avec le même échantillon. Ce curieux phénomène de changement de coloration nous fit supposer que sous l'influence de la chaleur le sel de β phényléthylamine subissait une dissociation. Un fait analogue s'était déjà manifesté pour le sel d'ammonium qui perd l'ammoniac à chaud. Mais pour le sel de β phényléthylamine il peut se produire au refroidissement la réaction inverse de la dissociation car la phényléthylamine, non volatile à la faible température où l'on opère, reste dissoute et ne peut se dégager comme l'ammoniac.



A chaud le sel est dissocié en cyandesoxybenzoïne et β phényléthylamine. Il y aurait ainsi passage de la forme cétène-imine colorée à la forme nitrile incolore. S'il en est ainsi, il faut que la cyandesoxybenzoïne traitée à froid par la β phényléthylamine donne le sel de phényléthylamine jaune. Notre hypothèse fut entièrement confirmée car, en traitant à froid une mol.-gr. de cyandesoxybenzoïne, dissoute dans du chloroforme, par une mol.-gr. de β phényléthylamine nous avons obtenu une solution jaune qui se décolore à chaud et reprend sa teinte jaune par refroidissement. Si on ajoute par contre la β phényléthylamine à la solution de cyandesoxybenzoïne maintenue à 60° environ, la coloration ne se manifeste pas, elle n'apparaît qu'au refroidissement.

4° *Action de la pipéridine.*

Par action de la pipéridine sur le dérivé dibenzoylé nous avons facilement préparé un sel jaune répondant à la composition:

$$C^6H^5—C(COC^6H^5)=C=NH,NH<\begin{matrix}CH^2—CH^2\\ \\ CH^2—CH^2\end{matrix}>CH^2$$

Dosage d'azote (microkjeldhal):

Substance: 0,01385 gr.

Nombre de cc. $SO^4H^2n/60$:5,55

% N trouvé: 9,2 % N calculé: 9,1

Pour l'obtenir, il suffit de traiter 1 mol. de dérivé dibenzoylé en solution éthérée, par 2 mol. de pipéridine. La solution jaunit immédiatement, se trouble, puis il cristallise un sel jaune qu'il suffit d'essorer et de laver à l'éther anhydre où il est insoluble. Il est également insoluble dans le benzène et l'éther de pétrole, soluble dans le chloroforme et l'alcool en donnant des solutions jaunes qui ne se décolorent pas à chaud comme celles du sel de β phényléthylamine. Ce composé fond entre 140° et 148° en se décomposant partiellement au moins.

Le benzoyl enlevé dans la molécule du dérivé dibenzoylé passe sous forme de benzoylpipéridine (P. F. 48°) que l'on retrouve après évaporation de l'éther.

$$C^6H^5—C(COC^6H^5)=C=N—COC^6H^5+2NH(CH^2)^5 \rightarrow$$

$$C^6H^5—C(COC^6H^5)=C=NH,NH(CH^2)^5+C^6H^5—CON(CH^2)^5$$

Traité par l'acide chlorhydrique le sel se décolore en donnant de la cyandesoxybenzoïne et du chlorhydrate de pipéridine (P. F. 235°).

Action du brome

Le dérivé dibenzoylé soit qu'il ait la forme cétène-iminique ou énolique devrait fixer le brome. On constate qu'il n'en est rien. Ce fait n'est pas surprenant vu qu'il se présente pour de nombreux autres composés non saturés. L'in-

activité réactionnelle de ces composés est due dans la plupart des cas à la présence de groupements négatifs fixés aux atomes de carbone reliés par la double liaison.

Exemple: L'acide phénylcinnamique (39)

$$C^6H^5—CH=C(C^6H^5)—COOH$$

l'acide benzylidènemalonique (40)

$$C^6H^5—CH=C(COOH)_2$$

et l'acide benzylidènecyanacétique (41) ne fixent pas le brome. Dans notre cas l'accumulation de radicaux négatifs doit entraver également l'addition d'un nouvel élément électronégatif tel que le brome.

Essais d'hydrogénation catalytique

Un autre moyen d'identification de notre composé nous était offert par l'hydrogénation catalytique.

On constate qu'il n'y a pas d'absorption d'hydrogène lorsqu'on emploie du Ni comme catalyseur.

Avec le platine le composé absorbe de l'hydrogène mais tellement lentement qu'il nous fut impossible d'hydrogéner des quantités suffisantes pour faire ensuite l'étude des produits d'hydrogénation. Le peu de produit que nous avons obtenu était constitué par une substance visqueuse, jaune claire, à odeur désagréable et réaction neutre. Nous n'avons pas poursuivi son étude en raison de la quantité insuffisante dont nous disposions.

Nous avons décrit dans ce chapitre un dérivé dibenzoylé et quatre sels obtenus à partir de celui-ci: sels de sodium, d'ammonium, de β phényléthylamine et de pipéridine dont la formation et les propriétés s'expliquent aisément en considérant la substance mère comme la —*N benzoyl, benzoylphénylcétène-imine.*

Nous avons vu aussi qu'en traitant ces sels par un acide on retombait toujours sur un nitrile: la cyandesoxybenzoïne. Il nous parut intéressant dès lors, étant donné le rôle de ce corps dans la tautomérie étudiée, d'en faire une étude plus détaillée. Elle fera l'objet du chapitre suivant.

---

(39) Muller: Ber. 1893, t. 26, p. 661.
(40) Claisen et Crismer: Annalen 1883, t. 218, p. 140.
(41) Carrick: Journ. pr. Chem. 1892, t. 45, p. 500.

CHAPITRE TROISIEME

Etude de la cyandesoxybenzoïne

La cyandesoxybenzoïne a été décrite pour la première fois par E. von Meyer (42) qui la prépara en condensant le benzoate d'éthyle avec le cyanure de benzyle en présence d'éthylate de sodium. Walther et Schickler (43) en firent une étude très intéressante et Bodroux la prépara par action du chlorure de benzoyle sur le cyanure de benzyle sodé (44).

Préparation de la cyandesoxybenzoïne

Nous avons préparé ce nitrile en modifiant légèrement la méthode préconisée par Walther et Schickler. On prépare le cyanure de benzyle sodé dans une atmosphère d'hydrogène puis on le traite, toujours dans ce milieu, par la quantité calculée de benzoate d'éthyle. Le produit de réaction constitué par le sel de sodium brut de la cyandesoxybenzoïne se présente sous forme d'une pâte jaune. On traite celle-ci par de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction franchement acide. La cyandesoxybenzoïne précipite, on l'essore et la recristallise dans la ligroïne. Nous avons obtenu des rendements de moitié supérieurs à ceux indiqués par Walther et Schickler. Nous pensons que cette amélioration est due à la conduite de la réaction à l'abri de l'air.

Propriétés. — La cyandesoxybenzoïne cristallise sous forme de petites lamelles fondant à 93—94° (E. von Meyer: 87—90°; Walther et Schickler: aiguilles 87—90°; Bodroux: lamelles 93—94°). Soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène.

---

(42) E. von Meyer: Journ. prakt. Chem. 1895, t. 52, p. 116.

(43) Walther et Schickler : Journ. prakt. Chem., 1897, t. 55, p. 308.

(44) Bodroux: Bull. Soc., 1911, t. 9, p. 726.

En solution alcoolique elle ne donne avec le chlorure ferrique qu'une très faible coloration verte.

Walther et Schickler (43) ont signalé que dans cette substance l'accumulation des radicaux électronégatifs —CN,—COC^6H^5,—C^6H^5 rend possible le remplacement de l'hydrogène méthanique par des métaux et que par suite la cyandesoxybenzoïne possède un caractère acide. Ils n'ont cependant isolé aucun dérivé métallique de ce nitrile.

Nous avons décrit dans la première partie (chapitre II) quatre sels résultant de l'action de l'éthylate de sodium, de l'ammonium, de la β phényléthylamine, de la pipéridine sur la —N benzoyl, phénylbenzoylcétène-imine. Ces composés traités par un acide régénèrent la cyandesoxybenzoïne, on peut donc les envisager comme des sels de cette substance. Mais, étant donne leur mode d'obtention à partir d'une substance à laquelle nous avons attribué la constitution cétène-iminique, nous les avons également envisagé sous cette forme. On peut donc se demander si l'action des bases sur la cyandesoxybenzoïne conduira exactement aux mêmes sels. Nous avons fait l'expérience et avons pu identifier les sels résultant de ce traitement avec ceux provenant du dédoublement de la —N benzoyl, phénybenzoylcétène-imine par les bases précitées.

Ce résultat nous conduit à penser que sous l'action des bases la cyandesoxybenzoïne est susceptible de se tautomériser pour donner des sels ayant la constitution cétène-iminique.

Titrage de la cyandesoxybenzoïne

La cyandesoxybenzoïne se comporte comme un acide. Bodroux a pu la titrer alcalimétriquement en employant la phtaléïne comme indicateur (45).

Nous avons également fait ce titrage au moyen de soude n/60 et constaté qu'il est quantitatif. Le virage est net et se fait du rouge au jaune, couleur du sel de Na formé. (Il est curieux de constater que aucun des savants qui ont étudié la cyandesoxybenzoïne n'ait signalé la coloration jaune qui apparaît en traitant ce corps par des alcalis même très dilués.)

(45) Bodroux: Bull. Soc. 1911, t. 9, p. 849.

Action du chlorure de benzoyle sur le sel de sodium de la cyandesoxybenzoïne.

Nous avons d'abord préparé une quantité assez importante de ce sel en traitant une quantité déterminée de cyandesoxybenzoïne par la quantité correspondante d'éthylate de sodium dissous dans l'alcool absolu. Il ne restait qu'à évaporer l'alcool dans le vide pour obtenir le dérivé sodé jaune dans un état assez pur pour le but que nous voulions atteindre.

Le sel fut mis en suspension dans l'éther anhydre et traité par du chlorure de benzoyle en léger excès. Le tout fut ensuite chauffé au bain-marie pendant une demi-heure. Après ce temps le sel jaune a disparu, il reste une solution éthérée incolore et du chlorure de sodium provenant de la condensation. On sépare le sel par centrifugation et décantation. Après évaporation de l'éther et de l'excès éventuel de chlorure de benzoyle dans le vide, on obtient une masse sirupeuse jaunâtre. Celle-ci fut traitée par de l'alcool bouillant; au refroidissement il cristallise un corps blanc qui, encore une fois recristallisé, fond à 146°,2 comme le dérivé dibenzoylé déjà décrit et présente toutes les propriétés de celui-ci.

$$C^6H^5—C(COC^6H^5)=C=N—Na+Cl—COC^6H^5 \rightarrow C^6H^5—C(COC^6H^5)=C=N—COC^6H^5$$

Cette réaction prouve l'identité du sel de Na de la cyandesoxybenzoïne et du sel obtenu par action de l'éthylate de Na sur la —N benzoyl, phénylbenzoylcétène-imine.

Sels de β phényléthylamine, d'ammonium et de pipéridine

Nous avons déjà vu que la cyandesoxybenzoïne traitée par la β phényléthylamine donne le sel de phényléthylaminé jaune qui fond à 98°—99°. (p. 43).

L'ammoniac anhydre passant à travers une solution éthérée de cyandesoxybenzoïne conduit au sel d'ammonium également décrit dans le chapitre précédent (p. 42).

La pipéridine, de même, donne avec la cyandesoxybenzoïne en solution éthérée le sel de pipéridine jaune déjà décrit (p. 45).

N—acétylphénylbenzoylcétène-imine

En traitant le sel de sodium de la cyandesoxybenzoïne par le chlorure d'acétyle nous avons obtenu un dérivé acétylé qui, par ses propriétés, peut être envisagé comme la *—N acétylphénylbenzoylcétène-imine.* Ce corps se présente sous forme de cristaux prismatiques blancs (cliché I, voir à la fin). Insoluble dans l'éther et l'alcool à froid, il recristalise à chaud dans ce dernier solvant. Facilement soluble dans le chloroforme et le benzène. Il fond à 130°.

Dosage d'azote (microkjeldhal):

Substance: 0,0102 gr.

Nombre de cc. SO^4H^2 n/60: 2,29

% trouvé: 5,24

% N calculé pour $C^6H^5—C(COC^6H^5)=C=N—COCH^3$: 5,32

Désacétylation au moyen de la β phényléthylamine

L'acétyl que nous avons fixé sur le sel de sodium peut être facilement enlevé à froid au moyen de la β phényléthylamine. A cet effet nous avons dissous 0,511 gr. de dérivé acétylé dans très peu de toluène et ajouté 0,471 gr. de β phényléthylamine. (Ces quantités correspondent à 2 mol. d'amine pour 1 mol. de dérivé acétylé). La solution jaunit immédiatement et après quelque temps il cristallise un corps jaune-pâle qui, essoré et recristallisé dans le toluène, fond à 98—99°. Il donne des solutions chloroformiques jaunes qui se décolorent à chaud. C'est le sel de phényléthylamine déjà décrit et qui s'est formé d'après la réaction suivante:

$$C^6H^5—C(COC^6H^5)=C=N—COCH^3 + 2NH^2—C^8H^9 \rightarrow$$

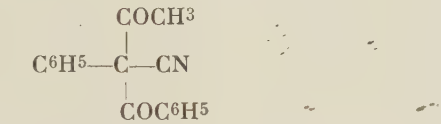
$$C^6H^5—C(COC^6H^5)=C=NH,NH^2—C^8H^9 + CH^3CO—NH—C^8H^9$$

L'acétyl a été enlevé en formant de l'acétyl-β-phényléthylamine que l'on peut isoler en évaporant la solution toluénique. Il reste alors une huile jaune qui cristallise lentement. Par recristallisation dans l'éther de pétrole on ob-

tient l'acétyl-β-phényléthylamine fondant à 51° comme l'indiquent également Michaelis et Linow (46).

Dérivé —O ou —C acétylé de la cyandesoxybenzoïne

Walther et Schickler (47) signalent avoir isolé un dérivé acétylé de la cyandesoxybenzoïne. Ce corps fond d'après eux à 99° et s'obtient en chauffant à reflux pendant une heure de la cyandesoxybenzoïne avec de l'anhydride acétique. Dans ce composé l'acétyl serait probablement fixé au carbone méthanique



Ce serait donc un isomère du corps fondant à 130° que nous avons préparé.

Nous avons également voulu préparer le composé de Walther et Schickler pour comparer ses propriétés à celles de la —N acétyl phénylbenzoylcétène-imine. A cet effet, de la cyandesoxybenzoïne fut chauffée à reflux avec de l'anhydride acétique pur, en excès, pendant plusieurs heures. On distille ensuite l'excès d'anhydride d'acide dans le vide. Il reste dans le ballon une masse cristalline fondant de 95° à 102°. Une fois recristallisé dans l'alcool, le corps fondait de 99° à 105°. Après cinq autres recristallisations nous l'obtîmes fondant à 112°—112°,5. Le point de fusion ne change plus après d'autres recristallisations. Le corps se présente alors sous forme de lamelles minces (cliché II, voir à la fin). Walther et Schickler signalent que le corps fondant à 99°, et que nous n'avons pas pu obtenir, recristallise dans l'alcool comme le nôtre, mais ne possède pas de forme cristalline déterminée. Un dosage d'azote leur donne 5,61 % N tandis que le pourcentage théorique est 5,32 %. Tous ces faits nous portent à croire que le composé isolé par W. et Sch. n'était pas pur.

---

(46) Michaelis et Linow: Ber. 1893, t. 26, p. 2167.

(47) Walther et Schickler: Journ. prakt. Chem. 1897, t. 55, p. 314.

Analyse du composé de P. F. 112°,5

Dosage d'azote: (microkjeldhal).

Substance: 0,0124 gr.

Nombre de cc. SO^4H^2 n/60: 2,87.

N % trouvé: 5,39

N % calculé: 5,32

Combustion:

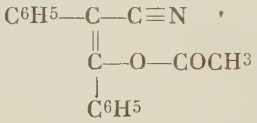
Substance: 0,1350 gr. CO^2: 0,3849 gr. H^2O: 0,0629 gr.

C % trouvé: 77,59 H % trouvé: 5,21

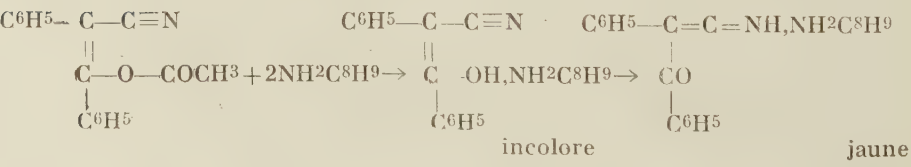
C % calculé: 77,56 H % calculé: 4,94

Ces dosages correspondent donc à un dérivé acétylé isomère du composé —N acétylé fondant à 130° et cristallisant sous forme de prismes.

Quelle est la constitution de ce composé ? Est-ce l'acétylbenzoylphénylcyanométhane que Walther et Schickler avaient prévu ou sommes-nous en présence d'un composé ayant peut-être la forme énolique ?



Nous n'avons pu élucider cette question. Nous avons toutefois constaté qu'un échantillon très pur de ce corps (10 recristallisation P. F. 112,5°) ne donne pas avec la β phényléthylamine de coloration jaune apparaissant instantanément. La solution ne jaunit que quelque temps après et progressivement seulement. Ceci indique qu'il y a aussi désacétylation dans ce cas, mais, ou bien cette désacétylation est lente (acétyl plus solidement fixé) ou bien elle est suivie de la formation d'un sel de β phényléthylamine incolore qui se tautomérise peu à peu pour donner le sel coloré. Pour la forme d'éther-sel énolique on peut envisager par exemple la réaction suivante:



incolore jaune

Nous n'avons pu préciser cette explication en raison des difficultés avec lesquelles on obtient le dérivé acétylé fondant à 112°,5.

Essais d'alcoylation de la cyandesoxybenzoïne

Après les chlorures d'acides, nous songions à condenser le sel de sodium de la cyandesoxybenzoïne avec des iodures ou des chlorures d'alcoyle ou d'aryl en vue de faire des dérivés du type

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{—}\underset{\displaystyle COC^6H^5}{\underset{|}{C}}=C=N\text{—}R \end{array}$$

Ceux-ci devraient conduire par hydrolyse à des amines $R\text{—}NH^2$ faciles à identifier. Si tel avait été le cas, il aurait été démontré que l'alcoyle est lié à l'azote et ceci nous aurait permis de préciser de manière très nette la constitution du sel de sodium de la cyandesoxybenzoïne et de ses dérivés.

Nous avons entrepris l'alcoylation en faisant réagir sur le dérivé sodé, soigneusement séché et mis en suspension dans l'éther anhydre, les composés suivants:

l'iodure d'éthyle
le chlorure de butyle
l'iodobenzène
le bromobenzène
le chlorure de benzyle

A froid il ne se manifeste aucune réaction. Par chauffage à reflux au bain-marie nous n'eûmes pas plus de succès, le sel de sodium restait inaltéré.

L'ensemble de nos observations sur la cyandesoxybenzoïne nous conduit à envisager celle-ci sous la forme cétène-imine tautomère de la forme nitrile adoptée jusqu'ici:

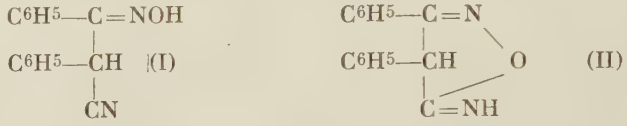
$$C^6H^5\text{—}\underset{\displaystyle COC^6H^5}{\underset{|}{CH}}\text{—}C\equiv N \rightleftarrows C^6H^5\text{—}\underset{\displaystyle COC^6H^5}{\underset{|}{C}}=C=NH$$

Cette nouvelle forme permet d'expliquer facilement une anomalie signalée par Walther et Schickler pour la constitution de l'oxime de la cyandesoxybenzoïne (48).

(48) Walther et Schickler : Journ. prakt. Chem., 1897, t. 55, p. 312.

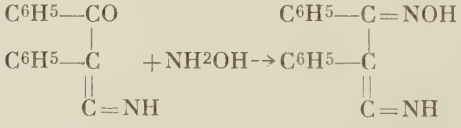
Oxime de la cyandesoxybenzoïne

Ce composé a été préparé par Walther et Schickler au moyen de la méthode habituelle de préparation des oximes. Il se présente sous forme de cristaux prismatiques fondant à 160—162°. Mais Walther et Schickler ont constaté que ce corps ne se comporte pas comme une oxime véritable (I) car par hydrolyse au moyen d'acide chlorhydrique on ne peut régénérer l'hydroxylamine. Pour expliquer ce fait Walther et Schickler ont attribué au composé préparé par eux la formule (II) d'une isoxazol-imine.

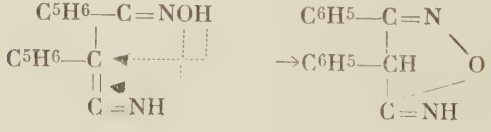


Walther et Schickler n'ont pas trouvé d'explication à cette anomalie. Au moyen de la forme cétène-iminique nous pouvons expliquer la formation d'un tel composé par un mécanisme analogue à celui de la formation des isoxazols à partir des aldéhydes ou des cétones acétyléniques:

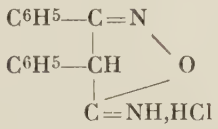
En présence d'hydroxylamine, la cyandesoxybenzoïne prend la forme tautomère comme sous l'influence de la β phényl-éthylamine ou de la pipéridine et il peut se former l'oxime vraie de cette forme:



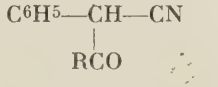
Mais la double liaison C=C qui est très active, peut fixer l'atome d'hydrogène de l'oxime sur une de ses valences partielles et échanger l'autre avec l'oxygène. Il en résulte une cyclisation comme dans le cas des aldéhydes et cétones acétyléniques: ces derniers renfermant une triple liaison en α, β et la benzoylphénylcétène-imine une double liaison dans la même position:



La présence d'un groupement iminogène dans ce composé est démontrée par le fait que l'action de l'acide chlorhydrique gazeux conduit à un chlorhydrate:



Remarque. — Walther et Schickler ont constaté que toutes les autres cétones α cyanées du type:



donnent également des isoxazol-imines par traitement avec l'hydroxylamine (49).

---

(49) Walther et Schickler: Journ. prakt. Chem. 1897, t. 55, p. 344 etc...

TROISIEME PARTIE.

Condensation du cyanure de benzyle sodé avec le chlorure d'acétyle

Parallèlement à la condensation du cyanure de benzyle sodé avec le chlorure de benzoyle nous avons effectué sa condensation avec le chlorure d'acétyle. Cette condensation avait également été effectuée par Bodroux (50) qui avait obtenu ainsi le cyanure de benzyle monoacétylé:

$$C^6H^5—CH(COCH^3)—C\equiv N$$

Nous avons repris cette condensation en opérant dans un milieu absolument anhydre et à 0°, espérant obtenir ainsi le dérivé diacétylé

$$C^6H^5—C(COCH^3)=C=N—COCH^3$$

correspondant au dérivé dibenzoylé que nous avions préparé.

Condensation

On fait le dérivé sodé $C^6H^5—CH=C=N—Na$ comme précédemment et le traite ensuite par la quantité théorique de chlorure d'acétyle pur. On a pris soin de refroidir le ballon dans de la glace fondante. Le chlorure d'acide est ajouté goutte à goutte et en agitant constamment. Pour 58,5 gr. de cyanure de benzyle (½ mol.) nous employons 11,5 gr/ de Na (½ at-gr.) et 40 gr. de chlorure d'acétyle (env. ½ mol.-gr.). Chaque goutte de chlorure d'acide produit dans la solution éthérée de dérivé sodé une vive effervescence, en même temps qu'il précipite un corps blanc

(50) Bodroux: Bull. soc. 1911, t. 9, p. 726.

(ClNa). Lorsque la réaction est terminée on sépare la solution éthérée jaune du chlorure de sodium et évapore l'éther et l'excès éventuel de chlorure d'acide. La solution restante est ensuite fractionnée sous pression réduite. Il passe d'abord du toluène formé pendant la condensation du cyanure de benzyle avec le sodium, puis à 135—138° sous 4 mm. il distille un liquide faiblement jaunâtre. Celui-ci ne possède pas d'odeur caractéristique, il est soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme. Sa densité d^{15} est 1,0973; l'indice de réfraction $nD^{19°} = 1{,}5335$.

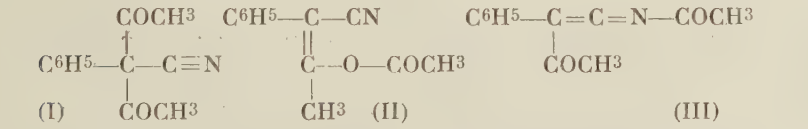
Analyse élémentaire:

Substance: 0,1098 gr. CO^2:0,2888 gr. H^2O: 0,0578 gr.
C % trouvé: 71,7 Calculé pour $C^{12}H^{11}O^2N$: C %: 71,64
H % trouvé: 5,89 H %: 5,47
Dosage d'azote: (microkjeldhal)
Substance: 0,02905 gr.
Nombre de cc. SO^4H^2 n/60: 8,89
N % trouvé: 7,12 Calculé pour $C^{12}H^{11}O^2N$: N %: 6,96

Détermination de poids moléculaire par cryoscopie:

Substance: 0,3085 gr. Solvant: 15,2293 gr. de benzène
Abaissement: 0,51°
M trouvé: 198 Calculé pour $C^{12}H^{11}O^2N$: M = 201.

Les analyses et la cryoscopie sont donc d'accord pour donner au corps nouveau la formule $C^{12}H^{11}O^2N$. C'est celle d'un dérivé diacétylé du cyanure de benzyle. Pour sa constitution nous avons de nouveau le choix entre trois formules isomères:



(I) (II) (III)

Aucun de ces corps n'a encore été isolé. Bodroux (51) avait obtenu au cours de la condensation du chlorure d'acétyle avec le cyanure de benzyle sodé, à côté du dérivé monoacétylé, un produit gommeux qu'il ne put étudier faute d'insuffisance de matière. Il supposa avoir affaire à un dérivé diacétylé ayant la forme d'un éther-sel énolique (II).

(51) Bodroux: Bull. Soc. 1911, t. 9, p. 727.

Bien que l'analogie avec le cyanure de benzyle dibenzoylé nous conduisit en premier lieu à envisager le dérivé diacétylé sous la forme (III), nous avons aussi pris en considération les deux autres constitutions.

Comme ce dérivé diacétylé est liquide nous avons pu déterminer sa réfraction moléculaire à l'aide de la densité et de l'indice de réfraction.

On trouve ainsi:

R.M. = 56,85

D'autre part si nous calculons les R.M.*) pour les formules (I), (II) et (III) nous trouvons:

		Δ
Pour	I: R.M. = 53,807	3,043
—	II: R.M. = 54,972	1,878
—	III: R.M. = 56,246	0,604

La réfraction moléculaire expérimentale concorde le mieux avec celle de la formule III qui est la —*N acétyl phénylacétylcétène-imine.*

Remarque:

1° En condensant le cyanure de benzyle sodé avec le bromure d'acétyle on obtient le même composé avec le même rendement que par le chlorure. Ce rendement est de 25 à 30 % du rendement théorique en tenant compte que la moitié du cyanure de benzyle est transformée en toluène.

2° Le dérivé diacétylé de même que le dérivé dibenzoylé ne décolore pas la solution chloroformique de brome.

Nous avons refait pour le dérivé diacétylé une étude identique à celle du dérivé dibenzoylé et trouvé une analogie complète en ce qui concerne la mobilité de l'un des radicaux acyl.

Action des bases anhydres sur le dérivé diacétylé

1° *Action de l'éthylate de sodium*

Une quantité déterminée de dérivé diacétylé est dissoute dans très peu d'alcool absolu et traitée par la quantité correspondante d'éthylate de sodium en solution dans l'alcool absolu. Le mélange prend une teinte jaunâtre et une forte odeur d'acétate d'éthyle se dégage. Il précipite également une poudre blanche amorphe qui fut essorée et

*) Pour le calcul des R. M., nous avons adopté les dernières constantes de Eisenlohr: Zeitschr. physikal. Chem. 1911, t. 75, p. 585.

reconnue comme étant un sel de sodium. En évaporant dans le vide l'alcool et l'acétate d'éthyle formé on obtient une nouvelle quantité de ce même sel de Na.

Propriétés:

C'est une poudre blanche amorphe, insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool à froid, soluble à chaud.

Dosage de sodium:

Substance: 0,248 gr. donnent 0,1018 gr. de SO^4Na^2.
Na % trouvé: 13,3, calculé pour

$$C^6H^5—C(COCH^3)=C=N—Na: 12,7\ \%$$

La formation de ce dérivé sodé peut s'exprimer de la façon suivante:

$$C^6H^5—C(COCH^3)=C=N—COCH^3 + C^2H^5ONa \rightarrow C^6H^5—C(COCH^3)=C=N—Na + CH^3CO^2C^2H^5$$

En le traitant par un acide minéral dilué on retombe sur un corps blanc fondant à 90° et donnant avec le chlorure ferrique une coloration verte. Ce n'est autre chose que le dérivé monoacétylé:

$$C^6H^5—CH(COCH^3)—C\equiv N$$

préparé par Walther et Schickler (52) qui indiquent comme point de fusion 90°. Ce composé, comme celui préparé par Walther et Schickler, donne une coloration verte avec le chlorure ferrique.

Dosage d'azote: (microkjeldhal)
Substance: 0,01295 gr.
Nombre de cc. SO^4H^2 n/60:4,85
N % trouvé: 8,72 N % calculé: 8,80

2° *Action de l'ammoniac anhydre*

Quand on fait barboter de l'ammoniac anhydre dans une solution éthérée de dérivé diacétylé, il y précipite un corps blanc. Celui-ci est insoluble dans l'éther à froid, soluble dans l'acétone et le chloroforme à froid, soluble dans l'éther et l'alcool à chaud.

---

(52) Walther et Schickler: Journ. prakt. Chem. 1897, t. 55, p. 343.

Dosage d'azote: (microkjeldhal)

Substance: 0,0144 gr.

Nombre de cc. SO^4H^2 n/60: 9,62

N % trouvé: 15,57

N % calculé pour $C^6H^5—\underset{\underset{COCH^3}{|}}{C}=C=N—NH^4$: 15,9 %

Nous avons donc affaire à un sel d'ammonium analogue à celui de la cyandesoxybenzoïne.

Ce sel fond de 100° à 105°; lorsqu'on essaie de le recristalliser dans l'alcool on constate que son point de fusion diminue et après plusieurs recristallisations il est situé à 90°.

L'ammoniac n'est que très faiblement lié et le sel se dissocie dans l'alcool à chaud:

$$C^6H^5—\underset{\underset{COCH^3}{|}}{C}=C=N—NH^4 \rightarrow NH^3 + C^6H^5—\underset{\underset{COCH^3}{|}}{C}=C=NH \rightarrow C^6H^5—\underset{\underset{COCH^3}{|}}{CH}—C\equiv N$$

En évaporant la solution éthérée restée après passage de l'ammoniac et essorage du sel d'ammonium, on obtient un corps blanc en belles aiguilles fondant à 82°. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool et possède une saveur sucrée. C'est de l'acétamide pure, parfaitement inodore.

Il y a donc eu desacétylation par l'ammoniac comme par l'éthylate de sodium et la réaction peut s'exprimer ainsi:

$$C^6H^5—\underset{\underset{COCH^3}{|}}{C}=C=N—COCH^3 + 2NH^3 \rightarrow C^6H^5—\underset{\underset{COCH^3}{|}}{C}=C=NH^4 + CH^3CONH^2$$

Le sel d'ammonium traité par un acide minéral conduit comme le sel de sodium au dérivé monoacétylé du cyanure de benzyle.

3° *Action de la β phényléthylamine*

1,845 gr. de dérivé diacétylé sont dissous dans très peu d'éther anhydre. On y ajoute 2,184 gr. de β phényléthylamine (2 mol. pour 1 mol. de dérivé acétylé). On constate un échauffement considérable et le mélange prend une faible teinte jaunâtre. Par refroidissement il cristallise

dans la solution éthérée un corps blanc. Celui-ci fond à 85—87° en jaunissant fortement. Le corps recristallise dans l'éther, le benzène, le toluène, où il est insoluble à froid et soluble à chaud.

Dosage d'azote: (microkjeldhal)

Substance: 0,01475 gr.

Nombre de cc. SO^4H^2 n/60: 6,52

N % trouvé: 10,1 N % calculé pour

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle COCH^3}{\underset{|}{C}}=C=NH,NH^2—C^8H^9 : 10,0$$

Nous avons donc obtenu le sel de β phényléthylamine de l'acétylphénylcétène-imine. Il se distingue du dérivé correspondant de la benzoylphénylcétène-imine par ce qu'il est incolore et ne donne pas de solutions jaunes. Cette différence ne peut résulter que du remplacement du benzoyl sur le carbone voisin du phényl, par un groupement acétyl.

La formation de ce sel de β phényléthylamine peut s'expliquer ainsi:

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle COCH^3}{\underset{|}{C}}=C=N—COCH^3 + 2NH^2—C^8H^9 \rightarrow$$

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle COCH^3}{\underset{|}{C}}=C=NH,NH^2—C^8H^9 + CH^3—CO—NH—C^8H^9$$

L'acétyl-β-phényléthylamine peut être isolée en évaporant la solution éthérée restée après essorage du sel de β phényléthylamine (P. F. 51°).

En traitant le sel de β phényléthylamine par l'acide chlorhydrique dilué on obtient le dérivé monoacétylé fondant à 90° qu'on essore. Le filtrat acide évaporé au bain-marie laisse un résidu de chlorhydrate de β phényléthylamine (P. F. 216° au bloc Maquenne).

Action de l'oxygène sur le sel de β phényléthylamine

Lorsqu'on abandonne ce composé à l'air on constate qu'il prend successivement toute la gamme des teintes jaunes pour se résoudre finalement en une masse visqueuse foncée. Pour reconnaître si cette décomposition était due

à une oxydation ou à l'humidité de l'air nous avons fait les essais suivants:

A. Produit enfermé dans un tube scellé sec à pression ordinaire;

B. Produit enfermé dans un tube scellé sec sous 2 mm.;

C. Produit enfermé dans une atmosphère d'oxygène sec.

On constate après le deuxième jour un léger jaunissement de A, B reste inaltéré, tandis que C a jauni beaucoup plus rapidement que A. L'absorption d'oxygène est visible quand on enferme le produit dans un petit ballon relié à un manomètre à mercure. Ce phénomène d'oxydation est donc net et constitue à notre avis un argument de plus en faveur de la forme cétène-imine du composé.

—N benzoyl phénylacétylcétène-imine

Nous avons vu que par action du chlorure d'acétyle sur la cyandesoxybenzoïne sodée on obtient un dérivé —N acétylé (I). De la même manière nous avons traité le dérivé sodé du cyanure de benzyle monoacétylé par le chlorure de benzoyle et obtenu un dérivé —N benzoylé (II) isomère du composé (I)

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle COC^6H^5}{\underset{|}{C}}=C=N—COCH^3 \quad (I)$$

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle COCH^3}{\underset{|}{C}}=C=N—COC^6H^5 \quad (II)$$

Ce nouveau composé était resté à l'état visqueux pendant trois semaines avant de cristalliser. Il est très soluble dans l'éther et l'alcool et recristallise dans l'éther de pétrole sous forme de lamelles allongées (cliché III, voir à la fin).

P. F. 53°,5 à 54°,5.

Dosage d'azote: (microkjeldhal)

Substance: 0,0216 gr.

Nombre de cc. SO^4H^2 n/60: 7,14

N % trouvé: 5,54 N % calculé pour

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle COCH^3}{\underset{|}{C}}=C=N—COC^6H^5: 5,32$$

Action de la β phényléthylamine

Si nous avons affaire à un dérivé —N benzoylé nous devons nous attendre à ce qu'il se débenzoyle avec la β phényléthylamine. C'est ce que nous avons constaté en effet: 0,157 de produit sont dissous dans 5 cc. d'éther anhydre. On ajoute à froid 0,145 gr. de β phényléthylamine. Il se produit immédiatement un trouble blanc, puis il cristallise abondamment un corps blanc fondant à 85—87° en jaunissant. C'est le sel de β phényléthylamine du dérivé acétylé. La solution éthérée donne par évaporation un autre composé blanc fondant à 116° et qui est de la benzoyl β phényléthylamine

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle COCH^3}{\underset{|}{C}}=C=N—COC^6H^5 + 2NH^2—C^8H^2 \rightarrow$$

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle COCH^3}{\underset{|}{C}}=C=NH,NH^2C^8H^9 + C^6H^5—CO—NH—C^8H^9$$

L'existence du composé fondant à 53,5—54°5, isomère et parfaitement distinct du dérivé acétylé de la cyandesoxybenzoïne (P.F. 130°), montre nettement qu'il faut éliminer la formule méthanique

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle COC^6H^5}{\overset{\displaystyle COCH^3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}—CN$$

d'après laquelle il n'y aurait qu'un seul corps répondant à cette constitution.

QUATRIEME PARTIE

Condensation des alcoyle- et aryl-cyanures de benzyle avec les chlorures d'acides

Nous avons vu que par action directe des chlorures d'acides sur le cyanure de benzyle sodé on obtient des dérivés diacylés cétène-iminiques. Ce n'est que par un dédoublement ultérieur de ceux-ci que l'on est conduit à un dérivé monoacylé lequel, comme nous l'avons indiqué, renferme le groupement acyl sur le carbone. Nous nous sommes alors demandé si, en partant d'un dérivé monoalcoylé du cyanure de benzyle, on ne peut pas, par action des chlorures d'acides, obtenir des dérivés acylés cétène-iminiques comme c'est le cas pour les monoacyl-cyanures de benzyle.

Comme point de départ nous avons jugé qu'il était utile de prendre un composé renfermant une chaîne alcoylée assez longue. Pour cela nous avons préparé le —n butyl-cyanure de benzyle.

1° Condensation du cyanure de benzyle sodé avec le chlorure de butyle normal

Nous avons déjà vu que Upson et ses collaborateurs avaient essayé de préparer le dérivé —N butylé du cyanure de benzyle en traitant le sel d'argent de ce nitrile par l'iodure d'argent. Ils n'avaient pu cependant isoler aucun corps défini (53).

Nous avons repris cette condensation en partant directement du dérivé sodé du cyanure de benzyle (58,5 gr. de nitrile et 11,5 gr. de Na). Le dérivé sodé en solution dans l'éther anhydre fut traité par 46,25 gr. de chlorure de butyle—n. (Eb. 77°). A froid la réaction n'est que très lente, mais elle devient tumultueuse dès que la température atteint environ 40°. On aboutit ainsi à une solution éthé-

(53) Upson, Maxwell, Parmelee: Journ. Am. Chem. Soc. 1930, t. 52, p. 1971.

rée faiblement jaune qu'on sépare du chlorure de sodium formé. L'éther, l'excès de chlorure de butyle éventuel et le toluène formé, sont évaporés. Le liquide restant est fractionné dans le vide. A 114° sous 2 mm. il passe environ 25 gr. d'un liquide incolore.

Propriétés:

Liquide incolore, soluble dans tous les solvants organiques.

Eb. 114° sous 2 mm. Densité $d^{18}=0,9504$; indice de réfraction $n_D^{19}=1,5018$; R.M. trouvée=53,701 (calculée pour

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle C^4H^9}{\underset{|}{CH}}—C\equiv N: \ 53,785)$$

Dosage d'azote (microkjeldhal):

Substance: 0,00675 gr.

Nombre de cc. SO^4H^2 n/60: 2,32

% N trouvé: 8,13 % N calculé pour

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle C^4H^9}{\underset{|}{CH}}—C\equiv N: 8,09$$

Détermination de poids mol. par cryoscopie

Substance: 0,3004 gr. Solvant: 15.9064 gr. de benzène ; $\Delta t=0,56°$.

M. trouvé=168, calculé pour

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle C^4H^9}{\underset{|}{CH}}—C\equiv N: M=173$$

Nous avons donc obtenu un nitrile: le phényl—2—hexane nitrile—1

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle CH^2—CH^2—CH^2—CH^3}{\underset{|}{CH}}—C\equiv N$$

A notre connaissance ce corps n'a pas encore été préparé et décrit.

Hydrolyse

Pour vérifier que le butyl est fixé au carbone et non sur l'azote nous avons soumis le nitrile à l'hydrolyse par la potasse alcoolique et obtenu l'acide correspondant renfermant le même nombre d'atomes de C que le nitrile.

Acide phényl—2—hexane oïque—1

L'acide phényl—2—hexane oïque—1 se présente sous forme de fines aiguilles blanches, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène et le chloroforme. Recristallisé dans l'éther de pétrole il fond à 97—98°.

Analyse élémentaire

Substance: 0,0864 gr. CO^2: 0,2374 gr. H^2O: 0,067 gr.
C % trouvé: 74,9 C % calculé: 75,0
H % trouvé: 8,6 H % calculé: 8,33

Etude du phényl-2-hexane nitrile-1

a) *Dérivé sodé*

Nous avons préparé ce dérivé sodé dans l'éther anhydre et dans un courant d'hydrogène sec, comme celui du cyanure de benzyle (page 32). La réaction de condensation avec le Na est moins vive que celle du phénylacétonitrile, on la maintient en chauffant au bain-marie. On obtient de cette façon une solution éthérée jaune renfermant le sel de Na formé d'après la réaction:

$$(I)\quad 2C^6H^5—\underset{\displaystyle C^4H^9}{\underset{|}{CH}}—CN + 2Na \rightarrow C^6H^5—\underset{\displaystyle C^4H^9}{\underset{|}{C}}=C=N—Na + CNNa + C^6H^5—C^5H^{11}$$

On remarque que la moitié du dérivé sodé est dédoublé en cyanure de sodium et α phénylpentane par l'hydrogène naissant:

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle C^4H^9}{\underset{|}{C}}=C=NNa + H^2 \rightarrow C^6H^5—CH^2—C^4H^9 + CNNa$$

d'où la réaction globale (I).

Nous avons caractérisé le cyanure de sodium et l'α phenylpentane.

α Phénylpentane

Ce carbure était déjà connu. Il bout à 82° sous 14 mm. Nous avons repris ses constantes:

$$n_D^{21} = 1,4895 \qquad d_4^{21} = 0,860$$

d'où R.M. trouvée: 49,38 R.M. calculée: 49,39.

b) *Condensation du dérivé sodé avec le chlorure d'acétyle*

Le sel de Na provenant de 17,3 gr. de nitrile (1/10 malgr.) et de 2,3 gr. de Na (1/10 atgr.) fut traité en solution éthérée anhydre par 7,85 gr. de chlorure d'acétyle (1/10 molgr.). La réaction se manifeste par un échauffement assez considérable et par la précipitation de chlorure de sodium. On centrifuge et décante la solution éthérée jaune claire. Après évaporation de l'éther et de l'excès éventuel de chlorure d'acide, on fractionne sous 2 mm. Il passe d'abord du phénylpentane (vers 60°) puis un peu de phényl hexanenitrile non condensé. Vers 145° sous 2 mm., le liquide restant commence à foncer de teinte et à se résinifier complètement. Nous n'avons rien pu tirer du résidu goudronneux.

c) *Condensation avec le chlorure de benzoyle*

La même quantité de dérivé sodé que dans l'expérience précédente fut traitée par 14 gr. de chlorure de benzoyle (1/10 molgr.). Le produit de réaction fut également fractionné dans le vide et chauffé jusqu'à 170° sous 2 mm. sans qu'il se décomposât à cette température. Le résidu (10 gr. env.) fut traité par les différents solvants pour obtenir sa cristallisation, mais tous les essais furent sans succès. Nous l'avons alors abandonné à lui-même pour attendre la cristallisation. Mais celle-ci ne se produit pas même après plusieurs mois. Soumis à l'analyse qualitative le produit fut reconnu exempt de toute trace de chlore, tout le chlorure de benzoyle en excès ayant été distillé dans le vide.

Nous l'avons alors soumis à un traitement par l'ammoniac anhydre:

6,7 gr. du composé visqueux furent dissous dans 50 cc. environ d'éther anhydre. Dans cette solution on fit passer un courant de gaz ammoniac sec. Il se forme bientôt un précipité abondant d'un corps blanc. On laisse passer le courant d'ammoniac pendant deux heures pour s'assurer que la réaction est totale.

Essoré et recristallisé dans le benzène le corps blanc fondait à 126° et fut identifié comme étant de la benzamide. Nous en avons obtenu 1,7 gr. puis encore 0,3 gr. environ en évaporant la solution éthérée et reprenant par du benzène. Après évaporation du benzène il restait un liquide jaune assez dense qui fut soumis à une distillation fractionnée

dans le vide. A 118° sous 4 mm. il distilla 2,8 gr. d'un liquide incolore, $n_D^{19} = 1{,}5018$. Ce n'est autre chose que du phényl—2—hexane nitrile régénéré à partir du dérivé benzoylé d'après la réaction:

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle C^4H^9}{\underset{|}{C}}=C=N—COC^6H^5 + NH^3 \rightarrow C^6H^5—\underset{\displaystyle C^4H^9}{\underset{|}{CH}}—CN + C^6H^5CONH^2$$

Dans le ballon à distiller il restait finalement 2,1 gr. d'un résidu jaune foncé, visqueux, qu'il nous fut impossible de distiller ou de faire cristalliser et qui est sans doute un produit de polymérisation.

Marche quantitative du dédoublement

Nous sommes parti de 6,7 gr. du dérivé benzoylé supposé et avons obtenu: 2 gr. de benzamide + 2,8 gr. de nitrile. Ces dernières quantités correspondent à 4,5 gr. de dérivé benzoylé. De plus nous avons un résidu pesant 2,1 gr., ce qui nous fait 6,6 gr. de produit initial contre 6,7 gr. dont nous sommes parti.

Le dédoublement montre que le composé visqueux initial renfermait bien le dérivé benzoylé

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle C^4H^9}{\underset{|}{C}}=C=N—COC^6H^5$$

Or, ce dédoublement est quantitatif et se fait à froid. Un composé méthanique

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle C^4H^9}{\underset{|}{\overset{\displaystyle COC^6H^5}{\overset{|}{C}}}}—C=N$$

ne se dédoublerait pas par l'ammoniac à froid et comme il n'y a pas lieu, dans ce cas, d'envisager l'existence d'un dérivé énolique, la seule constitution qu'on peut attribuer à notre composé est la forme cétène-imine.

d) *Dibutylphénylacétonitrile*

Par condensation du phénylhexane-nitrile avec le chlorure de butyle normal en présence d'amidure de Na nous avons préparé un autre nitrile nouveau : le di— n butylphénylacétonitrile

$$C^6H^5—\underset{\displaystyle C^4H^9}{\overset{\displaystyle C^4H^9}{\overset{|}{\underset{|}{CH}}}}—CN$$

Propriétés: Liquide incolore; Eb: 133—135° sous 2 mm.

$d^{19°} = 0,924$; $nD^{21°} = 1,4942$

R.M. trouvée: 72,17 R.M. calculée: 72,257

(pour la forme cétène-iminique

$$C^6H^5-\underset{\underset{C^4H^9}{|}}{C}=C=N-C^4H^9$$

on calcule R.M. = 74,81)

Dosage d'azote (microkjeldhal)

Substance: 0,01442 gr.

Nombre de cc. SO^4H^2 n/60: 4,0

% N trouvé: 6,4 % N calculé: 6,11

2° Condensation du cyanure de benzyle sodé avec le chlorure de benzyle

Au cyanure de benzyle sodé, préparé avec les mêmes précautions que précédemment, nous avons ajouté goutte à goutte la quantité théoriquement nécessaire de chlorure de benzyle sec. A froid il ne se manifeste aucune réaction; nous chauffons alors au bain-marie de façon à maintenir l'éther en ébullition pendant une heure. Après refroidissement on sépare la solution éthérée jaune du chlorure de sodium formé. L'éther est évaporé et la solution restante soumise au fractionnement dans le vide. De 170° à 180° sous 4 mm. il passe un liquide visqueux faiblement jaune qui cristallise bientôt.

Le corps ainsi obtenu est insoluble dans l'éther de pétrole et l'alcool froid, soluble dans l'alcool chaud, l'éther, le chloroforme et le benzène. Recristallisé dans l'alcool on l'obtient tout à fait blanc et fondant à 58°. Ce point de fusion concorde avec celui de l'α, β diphénylpropionitrile

$$C^6H^5-\underset{\underset{\underset{\underset{C^6H^5}{|}}{CH^2}}{|}}{CH}-C\equiv N$$

qui a été préparé d'une manière un peu différente et décrit par Victor Meyer (54) et Alex. Meyer (55).

(54) V. Meyer: Ann. Chem. 1889, t. 250, p. 118.

(55) A. Meyer: Ber. 1888, t. 21, p. 1309.

Dosage d'azote (microkjeldhal):

Substance: 0,011475 gr.

Nombre de cc. SO^4H^2 n/60: 3,29.

% N trouvé: 6,68 % N calculé: 6,76

Il ressort du travail de V. Meyer que ce composé est bien un nitrile et n'a pas la forme cétène-iminique

$$C^6H^5—CH=C=N—CH^2—C^6H^5$$

V. Meyer cherchait à préparer le dérivé dibenzylé

$$\begin{array}{l} CH^2—C^6H^5 \\ | \\ C^6H^5—C—C\equiv N \\ | \\ CH^2—C^6H^5 \end{array}$$

mais il a constaté que, quelles que soient les conditions dans lesquelles on opère, et malgré la similitude totale des deux H du groupe —CH^2—, on ne peut remplacer qu'un seul H par un groupement benzyle. Frappé par le fait que dans des éthers, se comportant dans certaines réactions comme le cyanure de benzyle, on puisse remplacer les deux atomes d'hydrogène avec la même facilité, V. Meyer entreprit avec ses élèves de nombreux travaux pour éclaircir cette question. Il a envisagé toutes les explications possibles et parmi celles-ci la suivante qui nous intéresse particulièrement:

L'expérience montre que l'éther acétylacétique

$$CH^3—CO—CH^2—COOC^2H^5$$

ne réagit pas toujours sous cette forme. Il se comporte quelques fois comme un corps dérivant du précédent par desmotropie:

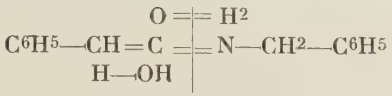
$$CH^3—C(OH)=CH—COOC^2H^5$$

V. Meyer supposa alors qu'il pouvait en être de même pour le cyanure de benzyle. En effet, si celui-ci réagissait sous la forme:

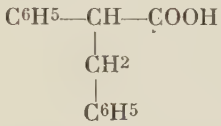
$$C^6H^5—CH=C=NH$$

la formation d'un dérivé monobenzylé serait expliquée. Mais V. Meyer a pu montrer que le corps fondant à 58° n'est pas un dérivé benzylé de cette forme qui par saponification

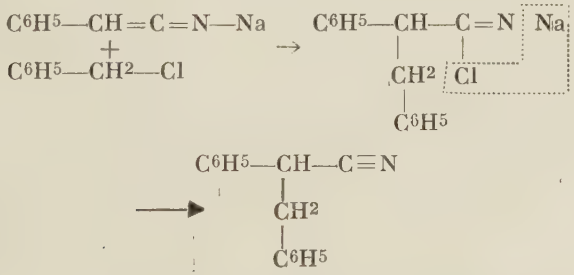
devrait donner de la benzylamine et de l'acide phénylacétique:



mais il a la constitution d'un nitrile car saponifié il conduit à l'acide benzylphénylacétique

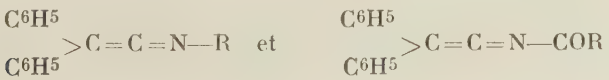


Il est démontré ainsi que le benzyle est fixé au carbone méthanique. Pour expliquer cette condensation nous n'admettons pas comme Rising et Zee que le cyanure de benzyle sodé a réagi sous la forme nitrile-mais nous expliquons la fixation du benzyle sur le carbone par une addition du chlorure de benzyle à la double liaison unissant les deux atomes de carbone, suivie d'une élimination de chlorure de sodium:



3° Etude du diphénylacétonitrile

Le diphénylacétonitrile était également intéressant à étudier au point de vue de la tautomérie nitrile cétène-imine, car l'accumulation de deux groupes phényl et d'une fonction nitrile sur le carbone méthanique doit conférer à l'atome d'hydrogène porté par ce carbone une mobilité toute particulière. En passant par le dérivé sodé de ce nitrile on pouvait espérer obtenir les composés



Staudinger (56) après avoir isolé les cétènes, avait cherché à préparer les « *imènes* » ou imines des cétènes et parmi elles le dérivé:

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} > C=C=N-C^6H^5$$

A cet effet il avait traité la —N phényl, diphényl-dichloro-imine par le Zn:

$$(C^6H^5)^2CCl-C \begin{matrix} N-C^6H^5 \\ \diagup\!\!\diagup \\ Cl+Zn \end{matrix} \rightarrow ZnCl^2 + (C^6H^5)^2=C=C=N-C^6H^5$$

Il lui fut cependant impossible d'isoler la triphénylimène, car le produit de réaction se résinifie très rapidement. Nous avions l'espoir, en partant du diphénylacétonitrile, de pouvoir isoler quelques composés cétène-iminiques (iméniques) analogues.

Préparation du diphénylacétonitrile

1° Par analogie avec la préparation du cyanure de benzyle benzylé nous pensions obtenir le nitrile phénylé en traitant le cyanure de benzyle sodé par le bromo- ou l'iodo benzène:

$$C^6H^5-CH=C=N-Na + IC^6H^5 \rightarrow C^6H^5-\underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{CH}}=\underset{\displaystyle I}{\underset{|}{C}}=N-Na \quad \begin{matrix} C^6H^5 \\ | \\ \rightarrow CH-CN \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix}$$

Mais nous nous sommes heurté chaque fois à un échec en traitant le nitrile sodé par IC^6H^5 ou BrC^6H^5 le dérivé sodé restant réfractaire à la condensation.

2° Pour préparer le nitrile nous avions encore à notre disposition une dizaine d'anciennes méthodes, la plupart très compliquées et donnant d'assez mauvais rendements.

3° Nous avons employé à leur place une méthode très élégante due à M. Sommelet qui nous fournissait le nitrile avec un rendement de 40 % environ.

Cette méthode consiste à transformer en oxime, puis en nitrile l'aldéhyde diphénylacétique préparé d'après la

---

(56) Staudinger: Annalen 1907, t. 356, p. 55.

méthode de synthèse des aldéhydes de Béhal et Sommelet (57). Comme nous n'avons nulle part trouvé l'exposé complet de la préparation du nitrile nous donnerons ici une description détaillée de la méthode.

A. *Diphényléthoxyéthanol*

Nous l'avons préparé d'après les indications de MM. Béhal et Sommelet (57).

Deux molécules de bromure de phénylmagnésium sont traitées par une molécule d'éthoxyacétate d'éthyle. Le magnésien est décomposé par de la glace, on neutralise à l'acide sulfurique dilué et extrait à l'éther le diphényléthoxyéthanol formé. Après dessication sur du sulfate de sodium on le rectifie dans le vide. Il passe à 157° sous 2 mm (Béhal et Sommelet: 209°-210° sous 29 mm.). C'est un liquide incolore, visqueux, à odeur très tenace.

Rendement de l'opération : 40 à 80 %.

B. *Transformation en aldéhyde*

Une molécule de l'éther-oxyde de glycol obtenu est chauffée au bain d'huile entre 110° et 115° avec deux molécules d'acide oxalique anhydre. Puis on reprend à l'eau, neutralise l'acide oxalique en excès avec de la soude à 20 % et extrait l'aldéhyde avec de l'éther. Après dessication sur du sulfate de sodium, on évapore l'éther et distille l'aldéhyde dans le vide. Il passe à 145° sous 2 mm. et se présente sous forme d'un liquide incolore assez visqueux.

Rendement de l'opération: 60 à 85 %.

C. *Transformation en oxime*

On réalise cette opération d'après la méthode de Petraczek (58), modifiée par Beckmann (59): à l'aldéhyde on ajoute un excès d'une solution de soude à 20 %, puis on introduit par petites portions et en agitant continuellement la quantité de chlorhydrate d'hydroxylamine calculée. On chauffe ensuite modérément au bain-marie, en ayant soin d'ajouter un peu d'eau dans le cas où la combinaison sodique

---

(57) Béhal et Sommelet: Bull. Soc. 1904, t. 31, p. 304.

(58) Petraczek: Ber. 1882, t. 15, p. 2783.

(59) Beckmann: Ber. 1890, t. 23, p. 1684.

de l'oxime aurait tendance à se séparer. Après refroidissement on neutralise l'excès de soude par de l'acide sulfurique dilué, extrait l'oxime à l'éther et sèche la solution éthérée. Par évaporation de l'éther on obtient l'oxime avec un rendement de 90 %. Recristallisée dans l'alcool la diphénylacétaldoxime fond à 120°.

D. *Transformation de l'oxime en nitrile*

L'oxime déhydratée conduit au diphénylacétonitrile. La déshydratation se fait en chauffant l'oxime pendant trois heures environ à reflux avec de l'anhydride acétique.

Rendement de l'opération: 90 %.

Le diphénylacétonitrile recristallisé dans la ligroïne ou dans peu d'éther de pétrole recristallise en aiguilles blanches fusibles à 74-75°.

Essais de condensation du diphénylacétonitrile sodé avec les chlorures d'acides

Il n'existe jusqu'ici pas de dérivés acylés du diphénylacétonitrile. Nous n'avons même nulle part trouvé mentionné de tentatives entreprises pour les préparer.

Ce n'est pas là la seule raison qui nous incita à étudier la condensation du nitrile sodé avec les chlorures d'acides, mais nous cherchions à obtenir des dérivés —N substitués. Par analogie avec le phénylacétonitrile, le diphénylacétonitrile devait donner un sel de sodium ayant la forme cétène-iminique.

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} > C=C=N—Na$$

Celui-ci peut conduire à des dérivés acylés

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} > C=C=N—COR$$

Le sel de Na du diphénylacétonitrile a été préparé plusieurs fois par différents auteurs mais n'a jamais été envisagé sous la forme cétène-iminique. Il s'obtient en traitant à chaud le nitrile par la quantité théorique de sodium dissous dans très peu d'alcool absolu. En évaporant l'alcool dans le vide on obtient un sel de sodium jaune et spongieux.

Nous avons à plusieurs reprises traité ce sel par les chlorures d'acétyle et de benzoyle et constaté à notre grande surprise que les chlorures d'acides, même en grand excès par rapport au sel de Na employé, ne réagissent pas avec ce dernier.

Cette inaptitude réactionnelle du diphénylacétonitrile sodé se manifeste également lors des essais

d'Alcoylation du diphénylacétonitrile

Zinsser (60) a constaté qu'il est impossible d'obtenir des dérivés substitués avec les halogénures d'alcoyle ou des composés renfermant le radical $CH^2—CO^2R$ en partant du nitrile sodé.

Seul le chlorure de benzyle réagit et conduit à un composé, préparé par Neure: (61), et dont la constitution :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH^2—C^6H^5 \\ CN \end{matrix}$$

est démontrée par la méthode de synthèse de Mme Ramart Lucas à partir de l'acide correspondant (62). Pourtant Klingemann (63), prétend avoir préparé, par action de l'iodure d'éthyle sur le diphénylacétonitrile sodé, un nitrile substitué pour lequel l'analyse élémentaire correspond à la formule:

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CN \\ C^2H^5 \end{matrix}$$

L'auteur indique encore que la saponification de ce composé l'a conduit à l'acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone, ce qui confirme la constitution de l'éthyldiphénylacétonitrile.

Mais ayant eu connaissance de l'échec de Zinsser dans les essais d'alcoylation du diphénylacétonitrile, Klingemann voulut refaire l'éthyldiphénylacétonitrile par la méthode qu'il avait déjà mise en oeuvre. Il se heurta cependant, à chaque essai, à un échec qui ne lui permettait plus

---

(60) Zinsser: Ber. 1891, t. 24, p. 3556.
(61) Neure: Annalen 1889, t. 250, p. 143.
(62) Mme Ramart-Lucas: Bull. Soc. 1924, t. 35, p. 196.
(63) Klingemann; Annalen 1893, t. 275, p. 85.

d'obtenir le nitrile qu'il avait décrit. Il maintint fermement cependant que le composé qu'il n'a pu préparer qu'une seule fois par suite de circonstances expérimentales favorables était l'éthyldiphénylacétonitrile.

Nous avons essayé la condensation du dérivé sodé avec le chlorure de butyle normal. Dans ce cas l'on constate également qu'il est impossible d'alcoyler le diphénylacétonitrile.

Il est très difficile, sinon impossible, d'expliquer l'indifférence du diphénylacétonitrile sodé vis-à-vis des halogénures alcooliques et des chlorures d'acides. Si le chlorure de benzyle ne conduisait pas au dérivé benzylé, seul composé arylsubstitué connu du diphénylacétonitrile, on pourrait rapprocher le sel de sodium de ce nitrile de celui de la cyandesoxybenzoïne qui se montre également réfractaire à l'action des halogénures d'alcoyle et d'aryl. Il est facile cependant d'obtenir les dérivés acylés de la cyandesoxybenzoïne, tandis que le diphénylacétonitrile sodé ne réagit pas avec les chlorures d'acides.

CINQUIEME PARTIE

Etude de l'acétonitrile

Pour compléter notre travail, nous avons voulu refaire pour l'acétonitrile une étude parallèle à celle du cyanure de benzyle. Il était à prévoir, et un certain nombre de faits exposés dans la littérature chimique le prouvent (64), que ce nitrile peut également être considéré sous la forme cétène-iminique. C'est l'étude des dérivés métalliques qui dans ce cas aussi a fait naître l'idée de la tautomérie.

$$CH^3—C\equiv N \rightleftarrows CH^2=C=NH$$

Bien que les premiers savants qui ont examiné l'action du sodium sur l'acétonitrile n'aient pas encore envisagé cette tautomérie, ils ont attribué au sel de sodium du nitrile une constitution qui ne peut s'expliquer qu'en ayant recours à la forme cétène-iminique.

C'est Holtzwart (65), qui le premier a montré que par action du sodium sur l'acétonitrile on obtient le sel de Na du dinitrile en même temps qu'il se dégage du méthane. Il formula cette réaction de la façon suivante:

$$\begin{array}{cccc} Na & CH^3CN & CNNa & +CH^4 \\ + & & = & \\ Na & CH^3CN & & +CH^2NaCN \end{array}$$

Mais une molécule du sel de Na se combine à une mol. de nitrile pour conduire au sel du dinitrile:

$$CH^2NaCN + CH^3CN = C^4H^5NaN^2$$

A ce sel les différents auteurs attribuent la constitution:

$$\begin{array}{l} CH^3—C=N—Na \\ \qquad\quad | \\ \qquad CH^2—CN \end{array}$$

(64) Partie historique: Dérivés organomagnésiens des nitriles. P. 14.

(65) Holtzwart: Journ. prakt. Chem. 1889, t. 39, p. 230.

car, traité par l'eau, il conduit au diacétonitrile qui se comporte comme un corps ayant la structure suivante:

$$\begin{array}{l} CH^3—C=NH \\ \quad\quad | \\ \quad CH^2—CN \end{array}$$

Le mécanisme de la formation du sel du dinitrile n'avait pas été expliqué jusqu'en 1922 où Bruylants (66) considéra le premier l'acétonitrile sous sa forme tautomère. Il expliqua la condensation du nitrile avec le sodium de la façon suivante :

$$CH^3CN \rightleftarrows CH^2=C=NH$$

$$CH^2=C=NH+Na \rightarrow CH^2—C=N—Na+H$$

$$CH^2=C=N—Na+CH^3CN \rightarrow \begin{array}{l} CH^3—C=N—Na \\ \quad\quad | \\ \quad CH^2—CN \end{array}$$

En réalité, il ne se dégage pas d'hydrogène mais du méthane résultant de la réduction d'une partie du dérivé sodé par l'hydrogène naissant:

$$CH^2—C=N—Na+H^2 \rightarrow CH^4+CNNa$$

Bruylants a d'ailleurs attribué la même constitution au dérivé magnésien du diacétonitrile:

$$\begin{array}{l} CH^3—C=N—MgBr \\ \quad\quad | \\ \quad CH^2—CN \end{array}$$

Action des chlorures d'acides sur l'acétonitrile

1° *Dérivés benzoylés de l'acétonitrile*

E. von Meyer (67) fit réagir de l'acétonitrile avec du chlorure de benzoyle en présence de sodium dans l'éther anhydre et obtint un dérivé dibenzoylé fondant à 156,5°. Ce composé donne une coloration rouge sang avec le chlorure ferrique et peut par suite être envisagé sous les deux formes isomères:

$$\begin{array}{l} C^6H^5—CO—CH—CN \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad COC^6H^5 \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} C^6H^5—C= C—CN \\ \quad\quad\quad\quad | \quad | \\ \quad\quad\quad\quad H\,O \quad COC^6H^5 \end{array}$$

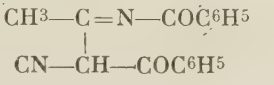
(66) Bruylants: Bull. Acad. Roy. Belg. 1922, t. 8, p. 7-23.

(67) E. von Meyer: Journ. prakt. Chem. 1890, t. 42, p. 267.

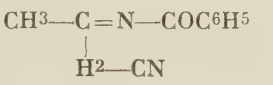
O. Seidel (68) a obtenu ce même composé et il a ajouté que si l'on emploie la quantité théorique de chlorure de benzoyle (c'est-à-dire: 1 mol. pour 1 mol. de nitrile), les rendements sont plus mauvais qu'en opérant avec un défaut de chlorure d'acide et, dit-il, les rendements sont tellement faibles en général que cette méthode est irrationnelle pour la préparation des dérivés acylés de l'acétonitrile. Aussi n'a-t-on plus essayé d'acyler l'acétonitrile directement.

2° *Dérivés benzoylés du diacétonitrile*

Burns (69) condensa le diacétonitrile avec le chlorure de benzoyle et obtint de cette façon le dibenzoyldiacétonitrile :

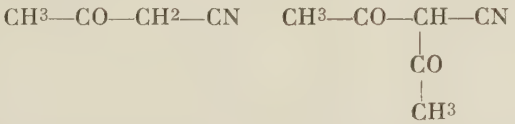


En condensant le diacétonitrile avec un mélange de benzoate d'éthyle et d'éthylate de sodium il obtint le monobenzoyldiacétonitrile:



3° *Dérivés acétylés de l'acétonitrile*

Il n'a pas été possible jusqu'ici d'introduire directement le radical acétyl dans l'acétonitrile. La cyanacétone et l'acétylcyanacétone



qui peuvent être envisagées comme des dérivés acétylés de l'acétonitrile se préparent d'une manière détournée.

4° *Dérivés acétylés du diacétonitrile*

Holtzwart (70) essaya d'acétyler le diacétonitrile en le traitant en solution éthérée par du chlorure d'acétyle. Il

(68) O. Seidel: Journ. prakt. Chem. 1898, t. 58, p. 129.
(69) Burns: Journ. prakt. Chem. 1893, t. 47, p. 112.
(70) Holtzwart: Journ. prakt. Chem. 1888, t. 38, p. 343.

obtint ainsi un précipité d'un corps qui pouvait être considéré comme la combinaison de 2 mol. de diacétonitrile et de 1 mol. de chlorure d'acétyle. Par action de l'eau cette substance conduit à un composé exempt d'oxygène $C^8H^9N^3$.

Diacétyldiacétonitrile

Nous avons pu préparer, par action directe du chlorure d'acétyle sur le diacétonitrile sodé, avec un rendement infime il est vrai, un dérivé diacétylé du diacétonitrile. A cet effet nous avons opéré de la façon suivante:

à 7 gr. de Na pulvérisé sous de la ligroïne puis lavé à l'éther anhydre, on ajoute, goutte à goutte, 20 gr. d'acétonitrile. L'opération se fait dans l'appareil de la figure I (p. 33) et en opérant également dans un courant d'hydrogène sec. La réaction de condensation se déclanche bientôt. Lorsqu'elle s'arrêté on chauffe encore quatre heures au bain-marie. Le diacétonitrile sodé qui se forme d'après la réaction:

$$3\,CH^3CN + 2\,Na \rightarrow CH^3{-}\underset{\displaystyle CH^2{-}CN}{\overset{\displaystyle |}{C}}{=}NNa + CNNa + CH^4$$

est constitué par une poudre blanche insoluble dans l'éther anhydre.

Acétylation

Le ballon renfermant le diacétonitrile sodé est plongé dans de l'eau glacée. Puis l'on ajoute par l'ampoule à brome 25 gr. de chlorure d'acétyle, goutte à goutte, en agitant constamment. Le contenu du ballon prend successivement les teintes: jaune, orangé, rouge, brun. Par centrifugation et décantation on sépare la solution éthérée brun-clair du cyanure et du chlorure de sodium. Après évaporation de l'éther dans le vide, il reste un liquide foncé assez épais. Ce dernier fut soumis au fractionnement dans le vide. A partir de 80° sous 2 mm., il passe, jusque vers 130°, une petite portion d'un liquide clair et visqueux qui cristallise bientôt dans le ballon récepteur. Dans le ballon à distiller il reste un résidu assez considérable d'un goudron noir et cassant, provenant d'une polymérisation de la plus grande partie du produit d'acétylation.

Le composé solide obtenu par distillation recristallise dans l'eau en belles aiguilles fondant à 90°. Le rendement

à partir de la quantité d'acétonitrile employé est de 0,6 à 0,8 gr.

Analyse élémentaire

Combustion:

Substance: 0,1519 gr. CO^2: 0,322 gr. H^2O: 0,0882 gr.

C % trouvé: 57,82 H % trouvé: 6,49

pour le diacétyldiacétonitrile: C % calc. 58,06 H % calculé 6,45.

Dosage d'azote (microkjeldhal)

Substance: 0,00905 gr. Nombre de cc. SO^4H^2 n/60: 6,87

N % trouvé: 17,4 N % calculé: 16,9

Détermination de poids mol. par cryoscopie

Substance: 0,1746 gr. Benzène: 13,1173 gr.

Abaissement = 0,44°.

M trouvé: = 151 M calculé: = 166

Nous avons donc bien affaire au *diacétyldiacétonitrile* auquel on peut donner, par analogie avec le dibenzoyldiacétonitrile de Burns (71), la constitution:

$$\begin{array}{l} CH^3\text{—}\underset{|}{C}{=}N\text{—}COCH^3 \\ \text{ }CN\text{—}CH\text{—}COCH^3 \end{array}$$

Propriétés

Le diacétyldiacétonitrile recristallise dans l'eau en belles aiguilles fondant à 90°. Il est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le choroforme et le benzène.

Action de la potasse concentrée

En traitant ce composé par de la potasse caustique à 50 % et en chauffant légèrement, il jaunit en se dissolvant peu à peu. En continuant le chauffage il se dégage de l'ammoniac. Nous n'avons malheureusement pu étudier le composé jaune qui se forme au début de la réaction, faute d'insuffisance de substance. Mais il n'est pas impossible qu'il se forme un sel métallique coloré comme dans le cas de cer-

(71) Burns: Journ. prakt. Chem. 1893, t. 47, p. 112.

tains dérivés acylés du cyanure de benzyle que nous avons étudiés.

Action de l'ammoniac anhydre

Dans une solution éthérée de diacétyldiacétonitrile nous avons fait passer un courant d'ammoniac sec. Il précipite peu à peu dans la solution un corps blanc. Lorsque nous avons essayé de le séparer de l'éther, il s'est décomposé rapidement à l'air en donnant une masse brun-claire. Là aussi il nous a été impossible d'approfondir la marche de la réaction et il faut envisager probablement la formation d'un sel d'ammonium cétène-iminique très instable.

Action des amines

La β phényléthylamine et la pipéridine qui donnent des composés colorés avec certains dérivés préparés à partir du phénylacétonitrile ne donnent pas de réactions colorées avec le diacétyldiacétonitrile.

CONCLUSIONS

Dans le présent travail, nous avons cherché, en partant du cyanure de benzyle, à préparer des dérivés stables permettant de mettre en évidence la forme tautomère cétène-imine.

Nous avons montré:

1° que par action directe des chlorures d'acides sur le dérivé sodé du cyanure de benzyle l'on obtient avec facilité un dérivé diacylé. Les auteurs qui nous avaient précédé dans cette voie n'étant parvenus qu'à un dérivé monoacylé dans lequel le groupement acyl est fixé sur le carbone.

2° L'étude de ces composés acylés (dibenzoylé, diacétylé et acétylbenzoylés) nous a montré que dans tous les cas l'un des groupements acyl était doué d'une grande mobilité. Pour interpréter les réactions que nous avons pu observer nous avons été conduit à admettre que le groupement acyl mobile était fixé à l'azote, c'est-à-dire que les substances décrites devaient être considérées comme des dérivés acylés d'une acylcétène-imine.

3° Par dédoublement à froid par les alcalis (potasse, soude, ammoniac, β phényléthylamine) de ces dérivés diacylés nous avons obtenu des sels que leur mode de formation et leurs propriétés (coloration, oxydabilité) permettent de considérer comme des sels d'acylcétèneimines.

4° A partir des dérivés monoacylés du cyanure de benzyle (cyandesoxybenzoïne, acétylphénylacétonitrile) ces mêmes sels ont pu être reproduits par action des bases précitées et l'on a mis ainsi en évidence la possibilité d'une tautomérisation de ces dérivés acylés sous l'influence des alcalis.

Cette tautomérisation est confirmée par l'action de l'hydroxylamine qui, d'après Walther et Schickler conduit à une isoxazol-imine. Cette réaction que les auteurs n'ont pu expliquer se conçoit aisément si l'on considère la cyan-

desoxybenzoïne et les composés analogues sous la forme cétène-imine.

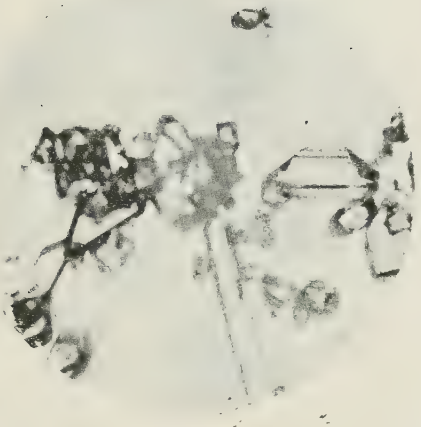
Les sels de sodium des dérivés monoacylés, traités par les chlorures d'acides, reproduisent les composés diacylés de même constitution que ceux obtenus par action directe sur le cyanure de benzyle sodé.

5° Nous avons indiqué que les réfractions moléculaires qui ont été déterminées par MM. A. Haller et P. Th. Muller, au cours de leur étude sur les éthers cyanacétiques acylés, correspondent aux valeurs calculées pour la forme cétène-iminique. Nous avons nous-même isolé un dérivé diacétylé liquide du cyanure de benzyle et l'examen réfractométrique nous a conduit à le considérer comme la -Nacétyl, phénylacétylcètène-imine.

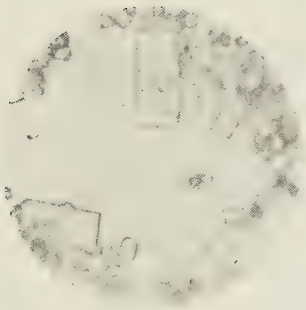
6° Par action de l'anhydride acétique sur la cyandesoxybenzoïne il a été préparé une acétylcyandesoxybenzoïne isomère de celle obtenue par action du chlorure d'acétyle sur le sel de sodium de la cyandesoxybenzoïne. Cet isomère, en outre de ses constantes physiques, se différencie nettement par sa manière de réagir sur les bases.

7° Quelques réactions des dérivés diacylés du cyanure de benzyle pouvant correspondre à un éther-sel énolique, nous avons cherché à préparer des composés auxquels cette constitution ne peut être attribuée. C'est le cas pour le butylcyanure de benzyle qui peut conduire, par action du chlorure de benzoyle sur son dérivé sodé, à un composé benzoylé dans lequel la mobilité du groupement benzoyle se manifeste très nettement sous l'action des bases en milieu anhydre.

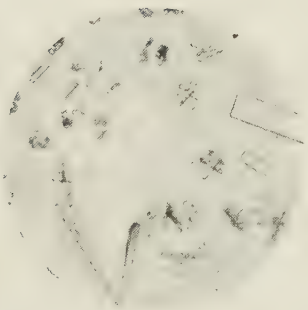
8° Par action du chlorure d'acétyle sur le sel de sodium de l'acétonitrile nous avons enfin isolé le diacétyldiacétonitrile inconnu jusqu'ici. Dans ce dérivé l'un des groupements acétyl est fixé sur l'azote.



Cliché I — Grossissement env. 20 ×



Cliché II — Grossissement env. 500 ×

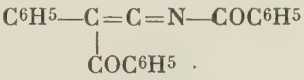


Cliché III — Grossissement env. 500 ×

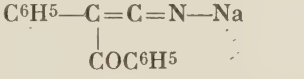
Microphotographies des Isomères $C^{17}H^{13}O^{2}N$

Composés nouveaux préparés et décrits dans ce travail

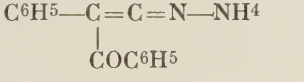
1. Dérivé dibenzoylé du cyanure de benzyle
—N benzoyl, phénylbenzoylcétène-imine
Prismes blancs. P.F. 146,2° (Corr.).



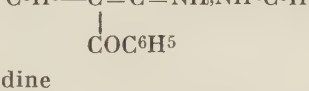
2. Sel de sodium de la cyandesoxybenzoïne
Poudre jaune amorphe.



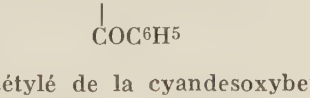
3. Sel d'ammonium de la cyandesoxybenzoïne
Poudre jaune. Déc. 70-80°.



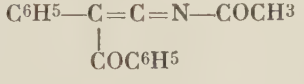
4. Sel de β phényléthylamine
Aiguilles jaunes. P.F. 98-99°.



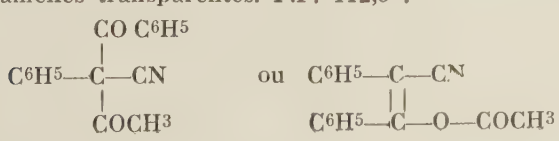
5. Sel de pipéridine
Poudre jaune. P.F. 140-148° (déc.).



6. Dérivé—N acétylé de la cyandesoxybenzoïne
—N acétyl, phénylbenzoylcétène-imine
Prismes blancs. P.F. 130°.



7. Dérivé —C acétylé ou —O acétylé de la cyandesoxybenzoïne.
Lamelles transparentes. P.F. 112,5°.



8. Dérivé diacétylé du cyanure de benzyle
—N acétyl, phénylacétylcétène-imine.
Liquide incolore. Eb. 135-138° sous 4 mm.
$d^{15°} = 1{,}0973$; $n_D^{19°} = 1{,}5335$.
RM trouvée: 56,85; RM calculée: 56,246.

$$C^6H^5—C(—COCH^3)=C=N—COCH^3$$

9. Sel de sodium du phénylacétocyanométhane
Poudre blanche amorphe.

$$C^6H^5—C(—COCH^3)=C=N—Na$$

10. Sel d'ammonium
Poudre blanche amorphe.

$$C^6H^5—C(—COCH^3)=C=N—NH^4$$

11. Sel de β phényléthylamine
Cristaux blancs.
P.F. 85-89° en jaunissant.

$$C^6H^5—C(—COCH^3)=C=NH,NH^2C^8H^9$$

12. Dérivé —N benzoylé du phénylacétocyanométhane
—N benzoyl, phénylacétylcétène-imine.
Lamelles blanches. P.F. 53, 5-54, 5°.

$$C^6H^5—C(—COCH^3)=C=N—COC^6H^5$$

13. Phényl-2-hexane nitrile—I
Liquide incolore. Eb. 114° sous 2 mm.
$d^{18°} = 0{,}9504$; $n_D^{19°} = 1{,}5018$.
RM trouvée: 53, 701; RM calculée: 53,785.

$$C^6H^5—CH(—C^4H^9)—CN$$

14. Acide phényl-2-hexane oïque—I.
Fines aiguilles blanches. P.F. 97-98°.

$$C^6H^5—CH(C^4H^9)—COOH$$

15. Sel de sodium du phénylhexanenitrile
Corps jaune amorphe.

$$C^6H^5—C(C^4H^9)=C=N—Na$$

16. Dérivé —N benzoylé du phénylhexane-nitrile
Pas isolé à l'état pur. Liquide visqueux jaune-clair, incristallisable, indistillable.

$$C^6H^5—C(C^4H^9)=C=N—COC^6H^5$$

17. Di-n-butylphénylacétonitrile
Liquide incolore. Eb. 133-135° sous 2 mm.
$d^{19°} = 0{,}924$; $n_D^{21°} = 1{,}4942$.
RM trouvée: 72,17; RM calculée: 72,257.

$$C^6H^5—C(C^4H^9)(C^4H^9)—CN$$

18. *Diacétyldiacétonitrile*
Aiguilles blanches. P.F. 90°.

$$CN—CH(COCH^3)—C(CH^3)=N—COCH^3$$

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

PRÉPARATION DU CARBONATE DE POTASSIUM

Vu et approuvé :
Strasbourg, le 29 juin 1931
Le Doyen,
E. ROTHÉ.

Vu et permis d'imprimer :
Strasbourg, le 30 juin 1931
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
Chr. PFISTER.